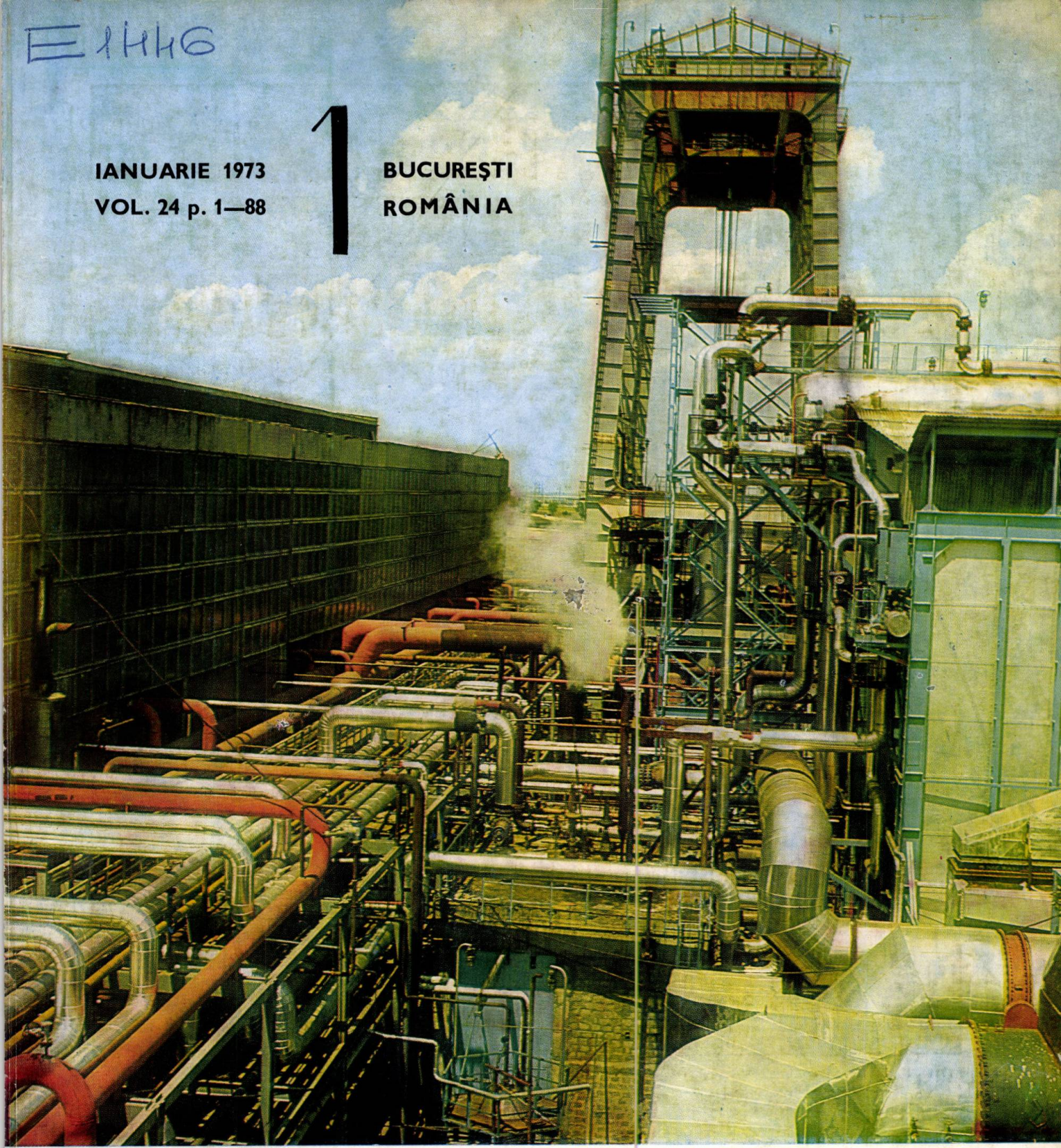
E1446

IANUARIE 1973
VOL. 24 p. 1—88

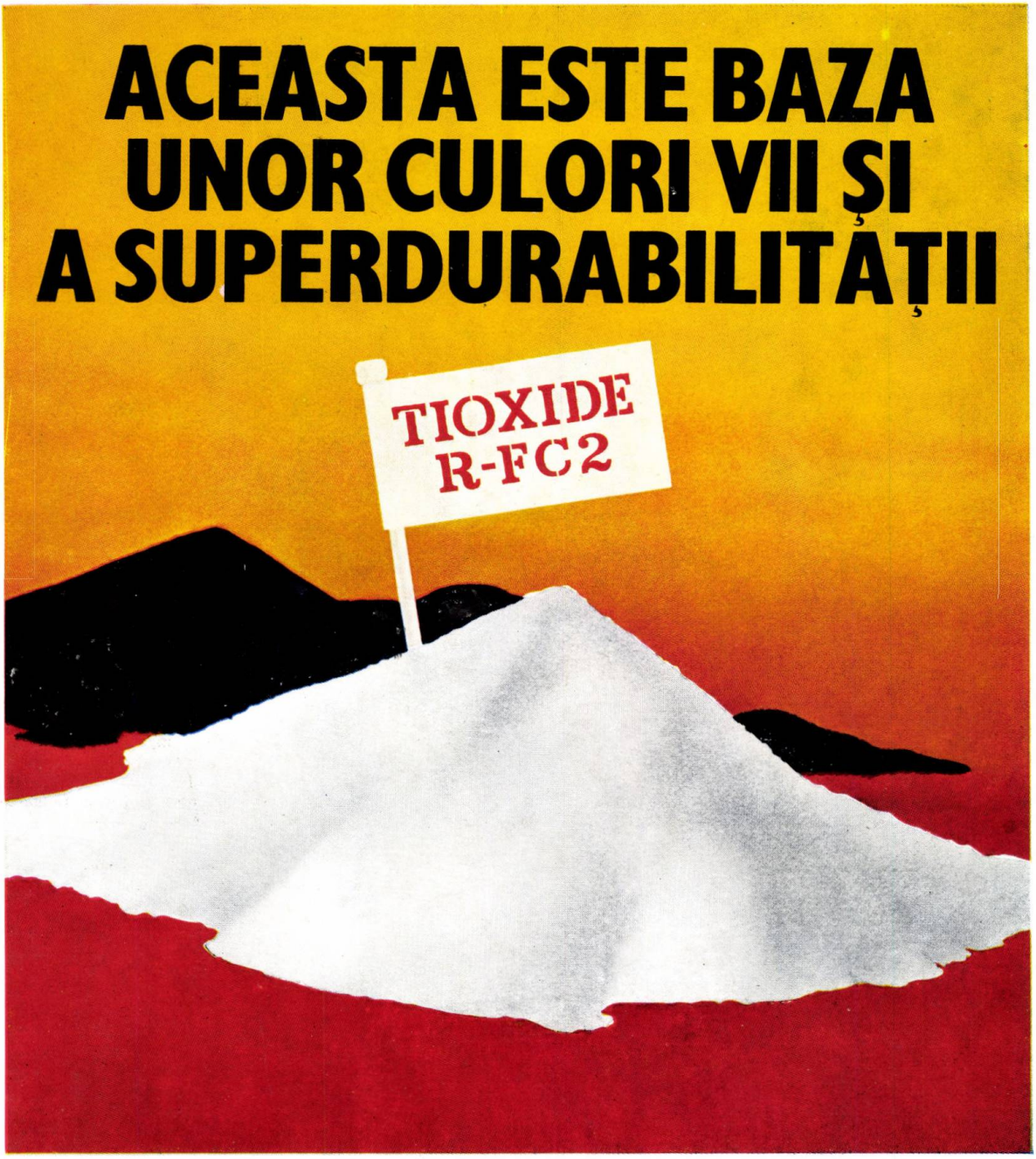
1

BUCUREŞTI
ROMÂNIA



REVISTA DE CHIMIE

ACEASTA ESTE BAZA UNOR CULORI VII ȘI A SUPERDURABILITĂȚII



TIOXIDE R-CR2, un pigment cu multiple întrebuințări și un etalon BTP în privința durabilității mari, este adecvat pentru aproape toate vopselele, cernelurile de tipar, materialele plastice, cauciuc, stratificate din hîrtii legate cu rășini și fibre de poliolefine. Umectarea inițială atît de către medii apoase, cît și neapoase, este extrem de rapidă, realizîndu-se foarte repede o dispersare completă. R-CR2 este materialul ideal pentru prelucrarea pe orice tip de valțuri. Datorită unei tratări a suprafeței el dă, de obicei, viscozități mai reduse ale produsului de bază, vălțuit, decît alți pigmenți care nu au fost supuși unui tratament similar, ceea ce permite o încărcare mărită cu pigment, în vederea creșterii productivității. TIOXIDE R-CR2 poate fi incorporat cu ușurință în majoritatea tipurilor de materiale plastice, chiar atunci cînd se folosesc mașini cu o acțiune de forfecare redusă, reducîndu-se astfel timpul necesar prelucrării și ridicîndu-se productivitatea.

Prin marea sa putere de prevenire a schimbării de nuanță, opacitate, stabilitatea luciului și culorii, excelentă rezistență de alb, R-CR2 se impune ca cea mai adecvată soluție din punct de vedere economic, în toate cazurile cînd durabilitatea la expunere exterioară este de mare importanță.

British Titan Products
COMPANY LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON · ENGLAND

205Rm–4A

PUBLICOM

Nr. 1
IANUARIE
VOL. 24
1 9 7 3

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

* * *	1—2	Bilanț și perspective
V. MANOVICIU și ȘT. PECE	3—6	Obținerea unor diesteri ai acidului tereftalic prin transesterificarea dimetiltereftalatului
I. DRIMUȘ și T. I. IONESCU	7—9	Dinamica bilanțului de materiale la oxidarea termică, necatalitică a *n*-dodecanului în fază lichidă, cu oxigen molecular
I. T. RODEANU	11—13	Dependența conținutului în clor activ al clorurii de var de conținutul în carbonat de calciu al oxidului de calciu hidratat
I. M. HÎNCU	15—18	Acțiunea oxidant-reducătoare a azotatului de amoniu cu și fără adaos de clorură de sodiu, asupra concentratului cupros
R. J. WAKEMAN	19—22	Ingineria chimică în viitor
OCT. FLOAREA și GH. POPA	23—25	Cu privire la funcția de distribuție a suprafeței de transfer la formarea și retragerea unei picături
R. RUSSU	27—30	Considerații asupra naturii centrilor activi din catalizatorii de tip sită moleculară și determinarea lor prin spectroscopie în I.R.
R. POPESCU și AL. ZEANA	31—34	Epurarea biologică a apelor reziduale evacuate din tehnologia de fabricație a produselor de oxosinteză
C. FIROIU și O. IULIAN	35—38	Studiul unor inhibitori de coroziune în soluții de acid sulfuric și acid clorhidric
I. HOGEA, G. IONIȚĂ, O. LANDAUER și V. PĂRĂUȘEANU:	39—40	Determinarea gradului de etoxilare a paracumilfenolului etoxilat prin sprectrofotometria de absorbție în I.R.
M. TOADER și E. CHIVULESCU	41—43	Determinarea aminelor alifatice prin metoda gaz-cromatografică
C. S. POP	44—46	Tub indicator pentru detectarea cumulării în timp a benzenului în atmosfera industrială de lucru

CRONICĂ

49

PROGRESE ÎN CHIMIE

50—52

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

53—59

DOCUMENTARE

60—64

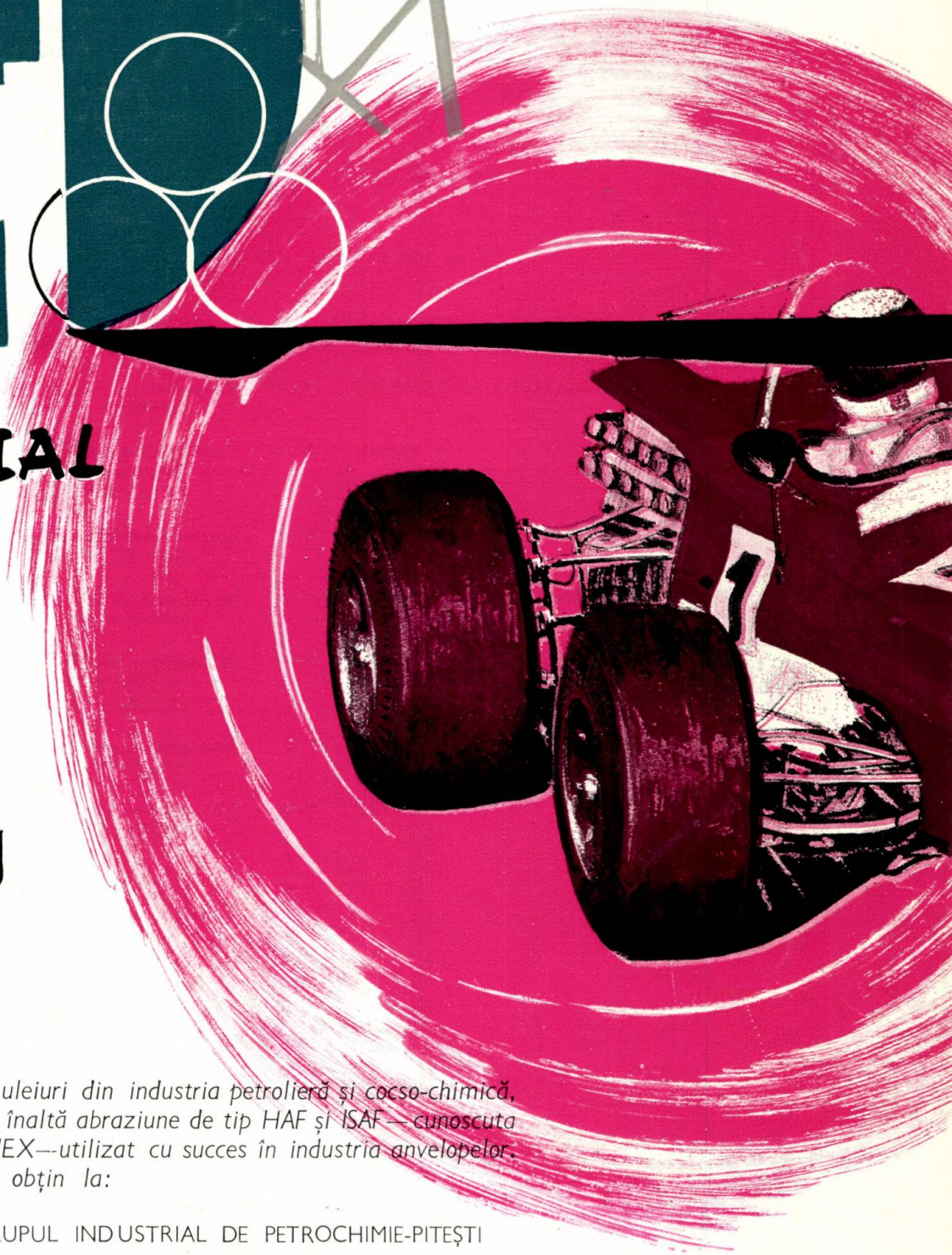
RECENZII

10, 14, 26

CHIMIE ANALITICĂ (65—88)

REBONEX

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETRO-CHIMIE PITESTI



Valorificînd superior unele uleiuri din industria petrolieră și cocso-chimică, produce negru de fum de înaltă abraziune de tip HAF și ISAF — cunoscuta și apreciata marcă REBONEX — utilizat cu succes în industria anvelopelor.

Detalii și mostre se obțin la:

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE-PITEȘTI

Șoseaua Giurgiului nr. 127, Județul Argeș

Telefon: 31 080 • Telex: 018236; 018248 — ROMÂNIA

CONTENTS

* * *

Editorial 1

V. MANOVICIU, ŞT. PECE

The Obtention of Some Diesters of the Terephtalic Acid by Transesterification of Dimethylterephtalate 3

I. DRIMUŞ, T. I. IONESCU

The Dynamics of the Material Balance at the Thermic, Non-Catalytical Oxidation of N-Dodecane in Liquid Phase with Molecular Oxigen 7

I. T. RODEANU

The Dependence of the Active Chlorine Content of Calcium Hypochlorite on the Calcium Carbonate Content of the Hydrated Calcium Oxide 11

I. M. HÎNCU

The Oxidant Reducing Action of Ammonium Nitrate with and without Sodium Chloride Addition on the Copper Concentrate 15

R. J. WAKEMAN

Chemical Engineering in the Future 19

OCT. FLOAREA, GH. POPA

Concerning the Distribution Function of the Transfer Surface in the Formation and Withdrawal of a Drop 23

R. RUSSU

Considerations Concerning the Nature of the Active Centers from the Catalysts of the Molecular Sieve Type and Their Determination by Infrared Spectroscopy 27

R. POPESCU, A. ZEANA

The Biological Treatment of Used Waters Resulting from the Manufacturing Technology of Oxosynthesis Products 31

C. FIROIU, O. IULIAN

Studying Some Corrosion Inhibitors in Sulphuric-and Hydrochloric Acid Solutions 35

I. HOGEA, G. IONIŢĂ, O. LANDAUER
V. PĂRĂUŞANU

Determination of the Etoxilation Degree of Etoxilated Paracumilphenol by I.R. Absorption Spectrophotommetry... 39

M. TOADER, E. CHIVULESCU

Determining the Aliphatic Amines by Gas-Chromatography 41

C. S. POP

An Indicator Tube for Detecting the Time Accumulation of Benzene in the Industrial Working Atmosphere 44

V. Manoviciu, Şt. Pece: **The Obtention of Some Diesters of the Terephtalic Acid by Transesterification of Dimethylterephtalate**

The paper contains an orientative study of the conditions in which the transesterification of dimethylterephtalate with the n-hexilic, isooctilic alcohols and the alcoholic fraction $C_{10} - C_{11}$ takes place. The influence of the main factors on the development of; the reaction has been studied and the conclusions bring some orientative elements for preparative purposes.

Rev. Cjhim. **24**, nr. 1, 1973, p. 3
D.C. 547.584.126

I. Drimuş, T. I. Ionescu: **The Dynamics of the Material Balance at the Thermic, Non-Catalytical Oxidation of n-Dodecane in Liquid Phase with Molecular Oxigen**

N-dodecane has been subject to oxidation at 155°C for 24 hours and the formation dynamics has been followed for carbon dioxide, carbon oxide, hydrogen, methane, water, alcohols, cetones, esters and acids. The results obtained allow to establish the optimum conversion for obtaining some derivates with different oxidation degreses.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 7
D.C. 66.094.3:547.217.6

I. T. Rodeanu: **The Dependence of the Active Chlorine Content of Calcium Hypochlorite on the Calcium Carbonate Content of the Hydrated Calcium Oxide**

The paper presents the results obtained from studies concerning the dependence of active chlorine content with reference to the time-stability of calcium hypochlorite on the $CaCO_3$ content and the granulometric distribution of hydrated calcium oxide.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 11
D.C. 661.842

I. M. Hîncu: **The Oxidant Reducing Action of Ammonium Nitrate with and without Sodium Chloride Addition on the Copper Concentrate**

Ammonium nitrate with and without sodium chloride addition has been added to the copper concentrate previously analysed spectrographically, chemically and mineralogically, in order to transform it in isoluble and partially insoluble but easily processible products for finally obtaining the metal. The transformation temperatures of the chalcopyrite from the concentrate into the mentioned products have been determined by means of ADT. The determinations revealed the possibility of transforming the copper concentrate at comparatively low temperatures of about 280°C, 99.21% of the chalcopyrite being transformed into other products. Of these, 80.30% are soluble in water and the others are soluble in aqueous ammonia.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 15
D.C. 669.3:661.525

Oct. Floarea, Gh. Popa: **Concerning the Distribution Function of the Transfer Surface in the Formation and Withdrawal of a Drop**

The distribution functions by ages are deduced of the transfer surfaces in the formation and withdrawal of a drop on the basis of a model involving both geometrical and hydrodynamic considerations for the occurrence and renewal of surface elements. For the formation period, a single function is obtained, whereas for the withdrawal period, the form of the function depends on the occurrence period of the surface elements.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 23
D.C. 66.015.23

C. Firoiu, O. Iulian: **Studying Some Corrosion Inhibitors in Sulphuric- and Hydrochloric Acid Solutions**

The influence was studied of the inhibitors Sintam 58, Sintam 58.20, Sintam 54.7 and Sintam 44.7 obtained in Romania on the corrosion of the carbon steel in suiphuric — and hydrochloric acid solutions at different concentrations From the experimental data obtained gravimetrically high yields resulted for Sintam 58.20 in sulphuric acid solutions (88—98%) and for Sintam 54.7 and Sintam 44.7 in hydrochloric acid solutions (76—93%). The potentiostatically traced polarization curves confirm the results obtained gravimetrically and point tout that the inhibitors studied belong to the cathode inhibitor classe.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973 p. 35
D.C 620.197.36

M. Toader, E. Chivulescu: **Determining the Aliphatic Amines by Gas-Chromatography**

The paper presents the separation of a mixture of aliphatic amines by using the following chromatographic columns: triethanolamine + dinonylphtalate on Celite C_{22}, Carbowax 20 M + KOH on Porapak Q, Chromosorb 103, Porapak Q I KOH etc. Good results in separating an aqueous solution of aliphatic amines have been obtained by using a column filled with Chromosorb 103 working at programmed temperature and a detector with thermic conductibility. In isothermic regime, good results have been obtained with flame detector with ionization by using a column with Porapak Q + KOH or with Carbowax 20 M as stationary phase impregnated with Porapak Q.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 41
D.C. 543.544.25:547.233

C. Pop: **I. An Indicator Tube for Detecting the Time Accumulation of Benzene in the Industrial Working Atmosphere**

The paper presents the works carried out in order to obtain an indicator tube for detecting the time accumulation of benzene in the industrial working atmosphere. The tube being carried out by each worker, it allows to record the exposition of the worker to benzene vapors during one shift. The laboratory tests and the experiments carried out in the plant have shown the high sensitivity of the indicator achieved. The technological process used for obtaining this indicator and its utilization way are also briefly presented.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 44
D.C. 628.521:547.532

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Передовая статья 1

В. МАНОВИЧИУ, ШТ. ПЕЧЕ

Получение некоторых диэстеров терефталовой кислоты путем трансэстерификации диметилтерафталата 3

И. ДРИМУШ Т. ИОНЕСКУ

Динамика баланса материалов при термическом, некаталитическом окислении n-додекана, в жидкой фазе молекулярным кислородом 7

И. Т. РОДЯНУ

Зависимость содержания активного хлора хлористой извести от содежания углекислого кальция гидрированной окиси кальция 11

И. М. ХЫНКУ

Восстановительно-окислительное действие азотата аммония с и без прибавки хлористого натрия на медный концентрат 15

Р. Ж. ВАКЕМАН

Химическая инженерия в будущем 19

ОКТ. ФЛОАРЯ, Г. ПОПА

Относительно функции распределения поверхности перемещения при образовании и удалении капли 23

Р. РУССУ

Соображения относительно рода активных центров в катализаторах типа молекулярного сита и определение их путем И. К. спектроскопии 27

Р. ПОПЕСКУ, А. ЗЯНА

Биологическая очистка отработанной воды получаемой из технологии производства продуктов оксосинтеза 31

К. ФИРОЮ, О. ЮЛИАН

Изучение некоторых ингибиторов в растворах серной кислоты и соляной кислоты 35

И. ХОДЖА, Г. ИОНИЦЭ, В. ПЭРЭУШАНУ

Определение степени этоксилирования этаксилированного паракумилфенола путем абсорбционной И. К. спектрофотометрии . . . 39

М. С. ТОАДЕР, Е. КИВУЛЕСКУ

Определение алифатических амин путем газохроматографического метода 41

К. ПОП

Индикаторная трубка для детектирования накопления во времени бензола при работе в промышленной атмосфере 44

В. Мановичиу, Шт. Пече: **Получение некоторых диэстеров терефталовой кислоты путем трансэстерификации диметилтерефталата**

Работа содержит ориентировочное изучение условий в которых проходит реакция по трансэстерификации диметилтерефталата с *n*-гексиловым, изооктиловым спиртами и со спиртовой фракцией C_{10}—C_{11}. Исследуется влияние основных факторов на прохождение реакции, а выводы приводят ориентировочные элементы для приготовления диэстеров.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 3
Д.К. 547.584.126

И. Дримуш, Т. И. Ионеску: **Динамика баланса материалов при термическом некаталитическом окислении *n*-додекана, в жидкой фазе молекулярным кислородом**

Подвергли окислению *n*-додекан при температуре в 155° С в течение 24 часов и наблюдали динамику образования двуокиси углерода, окиси углерода, водорода, метана, воды, спиртов, цетонов, эстеров и кислот. Полученные результаты позволяют установить оптимальную конверсию по получению ряда производных с различной степенью окисления.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 7
Д.К. 66.094.3:547.217.6

И. Т. Родяну: **Зависимость содержания активного хлора хлористой извести от содержания углекислого кальция гидрированной окиси кальция**

В работе приводят результаты полученные при исследовании зависимости содержания активного хлора в отношении стабильности во времени хлористой извести, содержания $CaCO_3$ и гранулометрического распределения гидрированной окиси кальция.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 11
Д.К. 661.842

И. М. Хынку: **Восстановительно-окислительное действие азотата аммония с и без прибавки хлористого натрия на медный концентрат**

В медный концентрат которому предварительно сделали спектрографический, химический и минералогический анализы добавили азотат аммония с и без прибавки хлористого натрия ввиду превращения его в растворимые продукты и частично в нерастворимые, но которые можно легко перерабатывать с тем что бы получить металл. Температуры превращения медного колчедана из концентрата в вышеупомянутые продукты были определены при помощи АДТ. Определения вывели возможность превращения медного концентрата при относительно низких температурах, приблизительно в 280°С, когда 99,21% медного колчедана было превращено в другие продукты. Из них 80,30% были веществами растворимыми в воде, а остальные в аммиачной воде.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 15
Д.К. 669.3:661.525

ОКТ. Флоаря, Г. Попа: **Относительно функции распределения поверхности перемещения при образовании и удалении капли**

В работе выводят функции распределения, по возрасту поверхностей перемещения при образовании и отступлению капли на основание модели для которой требуется как геометрические, так и гидродинамические соображения для появления и обновления поверхностных элементов. Для периода образования получают единственную функцию, а для периода удаления форма функции зависит от периода появления поверхностных элементов.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 23
Д.К. 66.015.23

К. Фирою, О. Юлиан: **Изучение некоторых ингибиторов в растворах серной кислоты и соляной кислоты**

Исследовали влияние отечественных ингибиторов Синтам 58, Синтам 58,20, Синтам 54.7 и Синтам 44.7, на коррозию углеродистой стали в растворах серной кислоты и соляной кислоты при различных концентрациях. Из опытных данных полученных гравиметрически выявили большую эффективность для Синтама 58,20 в растворах серной кислоты (88—98%) и для Синтама 54.7 и Синтама 44.7 в растворах соляной кислоты (76—93 процента). Поляризационные кривые нанесенные потенциостатически, подтверждают результаты полученные гравиметрически и уточняют что изученные ингибиторы принадлежат к классу катодных ингибиторов.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 35
Д.К. 620.197.3

М. Тоадер, Е. Кивулеску: **Определение алифатических амин путем газохроматографического метода**

В настоящей работе приводится отделение смеси алифатических амин применяя следующие хроматографические колонки: триэтаноламин+динонилфталат на Целите$_{22}$, Карбоваксе 20 М +КОН на Порапаке Q, Хромосорб 103, Порапак Q+КОН, итд. Хорошие результаты получили при отделении водного раствора алифатических амин примеяя колонку наполненную Хромосорбом 103, работая при программированной температуре и детектором с термической проводимостью. В изотермическом режиме, применяя колонку с Порапаком Q+КОН или с Карбоваксэм 20 М в качестве стационарной фазы пропитанного на Порапаке Q, получили хорошие результаты пламенным детектором с ионизацией.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 41
Д.К. 543.544.25:547.233

К. Поп: **Индикаторная трубка для детектирования накопления во времени бензола при работе в промышленной атмосфере**

В настоящей работе приводятся работы проведенные с целью получения индикаторной трубки для детектирования накопления во времени бензола в промышленной атмосфере работы. Эта индикаторная трубка которую носит каждый рабочий регистрирует опасность подвержения рабочего парам бензола во время одной смены. Лабораторные испытания и заводские опыты показали повышенную чувствительность сконструированного индикатора. Приводится вкратце также и технологический процесс по получению этого индикатора и способ его использования.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 44
Д.К. 628.521:547.532

INHALT

* * *

Leitartikel 1

V. MANOVICIU, ŞT. PECE

Gewinnung einiger Diester der Terephthalsäure durch Umesterung des Dimethylterephthalats 3

I. DRIMUŞ, T. I. IONESCU

Dynamik der Materialbilanz bei der nichtkatalytischen Wärmeoxydation des n-Dodekans in flüssiger Phase mit Molekularsauerstoff 7

I. T. RODEANU

Abhängigkeit des Gehalts an Aktivchlor im Chlorkalk auf den Gehalt an Kalziumkarbonat im hydrierten Kalziumoxyd 11

I. M. HÎNCU

Oxydierende und reduzierende Wirkung des Ammoniumnitrats mit oder ohne Natriumchloridzusatz auf das Kupferkonzentrat 15

R. J. WAKEMAN

Chemie-Engineering in der Zukunft 19

OCT. FLOAREA, GH. POPA

Über die Verteilungsfunktion der Übergangsfläche bei der Bildung und dem Rückzug eines Tropfens 23

R. RUSSU

Erwägungen in bezug auf die Beschaffenheit der Aktivzentren der Katalysatoren Typ Molekularsieb und deren Bestimmung durch Infrarotspektroskopie 27

R. POPESCU, A. ZEANA

Biologische Reinigung des Abwassers von der Fertigungstechnologie der Oxosyntheseprodukte 31

C. FIROIU, O. IULIAN

Untersuchung einiger Korrosionsverzögerer in Schwefelsäure- und Salzsäurelösungen 35

I. HOGEA, G. IONIŢĂ, O. LANDAUER, V. PĂRĂUŞANU

Bestimmung des Äthoxylierungsgrads des äthoxylierten Parakumylphenols durch Absorbtions-Spektrophotometrie in Infrarot 39

M. TOADER, E. CHIVULESCU

Nachweis der alyphathischen Amine durch die gas-chromatographische Methode 41

C. S. POP

Anzeigeröhre für den Nachweis der zeitlichen Kumulation des Benzols in der industriellen Arbeitsatmosphäre 44

V. Manoviciu, Şt. Pece: **Gewinnung einiger Diester der Terephthalsäure durch Umesterung des Dimethylterephthalats**

Der Artikel stellt eine orientative Studie der Bedingungen dar, unter denen die Umesterungsreaktion des Dimethylterephthalats mit *n*-Hexylalkohole, Isooktanalkohol und der Alkoholfraktion $C_{10} - C_{11}$ stattfindet. Es wird der Einfluss der wichtigsten Faktoren auf den Verlauf der Reaktion untersucht. Die Schlussfolgerungen erbringen orientative Elemente für den Bereitungsprozess.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 3
D.K. 547.584.126.

I. Drimuş, T. I. Ionescu: **Dynamik der Materialbilanz bei der nichtkatalytischen Wärmeoxydation des n-Dodekans in flüssiger Phase mit Molekularsauerstoff**

Das *n*-Dodekan wurde bei einer Temperatur von 155°C innerhalb von 24 Stunden der Oxydation unterworfen und dabei die Bildung des Kohlendioxyds, Kohlenoxyds Wasserstoffs, Methans, Wassers, der Alkohole, Ester und Säuren verfolgt. Die erzielten Ergebnisse ermöglichen die Festlegung der optimalen Konversion für die Herstellung von Derivaten mit unterschiedlichen Oxydationsgraden.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 7
D.K. 66.094.3:547.217.6

I. T. Rodeanu: **Abhängigkeit des Gehalts an Aktivchlor im Chlorkalk auf den Gehalt an Kalziumkarbonat im hydrierten Kalziumoxyd**

Der Artikel umfasst die Ergebnisse einer Untersuchung der Abhängigkeit des Gehalts an Aktivchlor, mit Bezugnahme auf die Zeitbeständigkeit des Chlorkalks, vom $CaCO_3$ – Gehalt und der granulometrischen Verteilung des hydrierten Kalziumoxyds.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 11
D.K. 661.842

I. M. Hîncu: **Oxydierende und reduzierende Wirkung des Ammoniumnitrats mit oder ohne Natriumchloridzusatz auf das Kupferkonzentrat**

Dem Kupferkonzentrat, das vorangehend spektrographisch, chemisch und mineralogisch analysiert wurde, ist Ammoniumnitrat mit und ohne Natriumchloridzusatz, im Hinblick auf dessen Umwandlung in lösliche und teilweise unlösliche, jedoch leicht zu verarbeitende Erzeugnisse und der abschliessenden Metallgewinnung beigefügt worden. Die Temperaturen für die Umsetzung des Kupferkieses aus dem Konzentrat in die oben angeführten Erzeugnisse wurden durch ATD bestimmt. Die Bestimmungen haben die Möglichkeit hervor, das Kupferkonzentrat bei verhältnismäsig niedrigen Temperaturen – etwa 280°C – umzusetzen, wenn 99,21% des Kupferkieses in andere Erzeugnisse umgewandelt werden, davon 80,30% in wasserlösliche Stoffe und der Rest in Verbindungen, die in Ammoniakwasser löslich sind.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 15
D.K. 669.3:661.525

Oct. Floarea, Gh. Popa: **Über die Verteilungsfunktion der Übergangsfläche bei der Bildung und dem Rückzug eines Tropfers**

Es werden die Verteilungsfuntkionen, im Verhältnis zum Alter der Übgergangsflächen bei der Bildung und dem Rückzug eines Tropfens auf Grund eines Modells dargelegt, das sowohl geometrische als auch hydrodynamische Erwägungen für das Entstehen und die Erneuung der Oberflächenelemente voraussetzt. Für die Bildungsperiode wird eine einheitliche Funktion erzielt, für die Rückzugperiode steht die Form der Funktion in Abhängigkeit von der Entstehungsperiode der Oberflächenelemente.

Rev. Chim., **24**, nr. 1, 1973, p. 23
D.K. 66.015.23

C. Firoiu, O. Iulian: **Untersuchung einiger Korrosionsverzögerer in Schwefelsäure-und Salzsäurelösungen**

Es wurde der Einfluss der Hemmstoffe Sintam 58, Sintam 58.20, Sintam 54.7 und Sintam 44.7 – rumänische Erzeugnisse – auf die Korrosion des Karbonstahls in Schwefelsäure- und Salzsäurelösungen verschiedener Konzentration untersucht. Aus den, gravimetrisch ermittelten Versuchsdaten geht die grosse Wirksamkeit von Sintam 58.20 in Schwefelsäure (88–98%) und Sintam 44.7 in Salzsäurelösungen (76–93%) hervor. Die potentiometrisch aufgezeichneten Polarisationskurven bestätigt die gravimetrisch ermittelten Ergebnisse. Es wird darauf hingewiesen, dass die untersuchten Hemmstoffe der Klasse der katodischen Hemmstoffe angehören.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 35
D.K. 620.197.3

M. Toader, E. Chivulescu: **Nachweis der alyphathischen Amine durch die gas-chromatographische Methode**

Es wird die Trennung eines Gemisches alyphathischer Amine dargelegt, wobei folgende chromatographische Kolonnen verwendet werden: Triethanolamin + Dinonylphthalat auf Celit C_{22}, Carbowax 20 M + KOH auf Porapak Q, Chromosorb 103, Porapak Q + KOH usw. Gute Ergebnisse bei der Trennung einer wässrigen Lösung alyphathischer Amine wurde durch die Verwendung einer, mit Chromosorb 103 gefüllten Kolonne bei programmierter Temperatur und der Verwendung eines wärmeleitfähigen Detektors erzielt. Unter isothermischen Bedingungen und bei Verwendung einer Kolonne mit Porapak Q + KOH oder Carbowax 20 M als stationäre Phase, imprägniert auf Porapak Q, wurden gute Ergebnisse mit Flammendetektor mit Ionisierung erzielt.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 41
D.K. 543.544.25:547.233

C. S. Pop: **Anzeigeröhre für den Nachweis der zeitlichen Kumulation des Benzols in der industriellen Arbeitsatmosphäre**

Im Artikel werden die Arbeiten im Hinblick auf die Entwicklung einer Anzeigeröhre für den Nachweis der zeitlichen Kumulation des Benzols in der industriellen Arbeitsatmosphäre dargelegt. Das Anzeigegerät wird von jedem Arbeiter getragen und zeigt an, inwieweit der Arbeiter während einer Schichtdauer Benzoldämpfen ausgesetzt ist. Die Laborversuche und Werkteste bestätigten die hohe Empfindlichkeit des Gerätes. Abschliessend wird kurz die Herstellungsweise und Anwendung des Anzeigegeräts dargelegt.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 44
D.K. 628.521:547.532

SOMMAIRE

* * *

Editorial 1

V. MANOVICIU, ŞT. PECE

Obtention de certains diesters de l'acide téréphtalique par la transestérification du diméthyltéréphtalate 3

I. DRIMUŞ, T. I. IONESCU

La dynamique du bilan de matériaux à l'oxydation thermique, non-catalytique, de l'n-dodécane, en phase liquide à oxygène moléculaire 7

I. T. RODEANU

La dépendance de la teneur en chlore actif du chlorure de chaux par rapport au carbonate de calcium de l'oxyde de calcium hydraté 11

I. M. HÎNCU

L'action oxydant-réductrice de l'azotate d'ammonium avec ou sans adjonction de chlorure de sodium sur le concentré cuivreux 15

R. J. WAKEMAN

Le chemical engineering à l'avenir 19

OCT. FLOAREA, GH. POPA

Au sujet de la fonction de distribution de la surface de transfert à la formation et au retrait d'une goutte 23

R. RUSSU

Considérations sur la nature des centres actifs des catalyseurs du type tamis moléculaire et leur détermination par spectroscopie en I.R. 27

R. POPESCU, A. ZEANA

L'épuration biologique des eaux usées résultées de la technologie de fabrication des produits d'oxosynthèse 31

C. FIROIU, O. IULIAN

L'étude de certains inhibiteurs de corrosion en solutions d'acide sulfurique et acide chlorhydrique 35

I. HOGEA, G. IONIŢĂ, O. LANDAUER
V. PĂRĂUŞANU

Détermination du degré d'étoxylation du paracumilphénol étoxylé par spectrophotométrie d'absorption en I.R. 39

M. TOADER, E. CHIVULESCU

Détermination des amines aliphatiques par chromatographie à gaz 41

C. S. POP

Tube indicateur pour détecter l'accumulation dans le temps du benzène dans l'atmosphère industrielle de travail 44

V. Manoviciu, Şt. Pece: **Obtention de certains diesters de l'acide téréphtalique par la transestérification du diméthyltéréphtalate**

L'article contient une étude orientative des conditions dans lesquelles a lieu la réaction de transestérification du diméthyltéréphtalate avec les alcools *n*-hexilique, isooctilique et la fraction alcoolique $C_{10} - C_{11}$.
On étudie l'influence des principaux facteurs sur le déroulement de la réaction et les conclusions de l'étude apportent des éléments orientatifs à des fins de préparation.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 3
C.D. 547.584.126

I. Drimuş, T. I. Ionescu: **La dynamique du bilan de matériaux à l'oxydation thermique, non-cataliytique, de l'n-dodécane, en phase liquide à oxygène moléculaire**

L'n – dodécane a été soumis à l'oxydation, à une température de 155°C, durant 24 heures et on a suivi la dynamique de la formation du bioxyde de carbone, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du méthane, de l'eau, des alcools, des cétones, des esters et des acides. Les résultats obtenus permettent d'établir la conversion optimum pour obtenir des dérivés ayant différents degrés d'oxydation.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 7
C.D. 66.094.3:547.217.6

I. T. Rodeanu: **La dépendance de la teneur en chlore actif du chlorure de chaux par rapport au carbonate de calcium de l'oxyde de calcium hydraté**

L'article présente les résultats des études effectuées pour déterminer la dépendance de la teneur en chlore actif avec référence à la stabilité dans le temps du chlorure de chaux par rapport à la teneur en $CaCO_3$ et à la distribution granulométrique de l'oxyde de calcium hydraté.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 11
C.D. 661.842

I. M. Hîncu: **L'action oxydant-réductrice de l'azotate d'ammonium avec et sans adjonction de chlorure de sodium sur le concentré cuivreux**

Au concentré de cuivre préalablement soumis à l'analyse spectrographique, chimique et minéralogique on a ajouté de l'azotate d'ammonium avec et sans adjonction de chlorure de sodium, en vue de la transformation de celui-ci en produits solubles et partiellement insolubles, mais pouvant être facilement transformés en vue d'obtenir finalement le métal. Les températures de transformation de la chalcopyrite du concentré dans les produits mentionnés furent déterminées à l'aide de l'ADT. Les déterminations ont mis en évidence la possibilité de transformer le concentré de cuivre à des températures relativement basses, d'environ 280°C, lorsque 99,21% de la chalcopyrite a été transformée en d'autres produits. Parmi ceux-ci, 80,30% sont des substances solubles en eau et le reste, dans l'eau ammoniacle.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 15
C.D. 669.3.661.525

Oct. Floarea, Gh. Popa: **Au sujet de la fonction de distribution de la surface de transfert à la ormation et au retrait d'une goutte.**

On déduit les fonctions de distribution, par âges, des surfaces de transfert, à la formation et au retrait d'une goutte, sur la base d'un modèle qui implique en même temps des considérations géométriques et hydrodynamiques pour l'apparition et le renouvellement des éléments de surface.
Pour la période de formation, on obtient une fonction unique, tandis que pour la période de retrait la forme de la fonction dépend de la période d'apparition des éléments de surface.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 23
C.D. 66.015.23

C. Firoiu, O. Iulian: **L'étude de certains inhibiteurs de corrosion en solutions d'acide sulfurique et acide chlorhydrique**

L'influence des inhibiteurs Sintam 58, Sintam 58.20, Sintam 54,7 et Sintam 44.7 obtenus en Roumanie sur la corrosion de l'acier carbone en solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, à différentes concentrations, a été étudiée. Les données expérimentales obtenues par voie gravimétrique ont fait ressortir de grandes efficacités pour Sintam 58.20 en solutions d'acide sulfurique (88 – 98%) et pour Sintam 54.7 et Sintam 44.7 en solutions d'acide chlorhydrique (76 – 93%). Les courbes de polarisation tracées de façon potentiostatique confirment les résultats obtenus par voie gravimétrique et font ressortir que les inhibiteurs étudiés font partie de la classe des inhibiteurs cathodiques.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 35
C.D. 620.197.6

M. Toader, E. Chivulescu: **Détermination des amines aliphatiques par chromatographie à gaz**

L'article présente la séparation d'un mélange d'amines aliphatiques en utilisant les colonnes chromatographiques suivantes: triéthanolamine + dinonylphtalate sur Célite C_{22}, Carbowax 20 M + KOH sur Porapak Q, Chromosorb 103, Porapak Q I KOH etc. De bons résultats ont été obtenus dans la séparation d'une solution aqueuse d'amines aliphatiques, en utilisant une colonne remplie de Chromosorb 103 travaillant à température programmée et détecteur à conductibilité thermique.
En régime isotherme, de bons résultats ont été obtenus avec un détecteur à flamme avec ionisation, en utilisant une colonne à Porapak Q + KOH ou à Carbowax 20 M comme phase stationnaire imprégné sur Porapak Q.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 41
C.D. 543.544.25:547.233

C. Pop: **Tube indicateur pour détecter l'accumulation dans le temps du benzène dans l'atmosphère industrielle de travail**

On présente les travaux effectués en vue d'obtenir une sorte de tube indicateur pour détecter l'accumulation dans le temps du benzène dans l'atmosphère industrielle de travail. Le tube indicateur étant porté par chaque ouvrier, il permet d'enregistrer l'exposition de l'ouvrier aux vapeurs de benzène, durant une équipe. Les essais de laboratoire et les expériences effectuées à l'usine ont démontré la sensibilité élevée de l'indicateur réalisé.
On présente aussi, brièvement, le processus technologique utilisé pour obtenir ce tube indicateur et la manière de l'utiliser.

Rev. Chim. **24**, nr. 1, 1973, p. 44
C.D. 628.521:547.532

BILANȚ ȘI PERSPECTIVE

Rezultatele obținute în cursul anilor 1971 și 1972 demonstrează că prevederile cincinalului se îndeplinesc cu succes. În acești ani creșterea medie anuală a producției este de aproape 12%, superioară celei prevăzută în plan. Încheierea acestui an s-a făcut cu o realizare preliminată a planului în proporție de peste 101%. Nenumărate colective din întreprinderi centrale, ministere au obținut succese de seamă în cadrul angajamentelor pe care și le-au luat de a realiza prevederile ce le revin din planul cincinal înainte de termen.

Principalul obiectiv spre care se îndreaptă în prezent toate forțele națiunii este înfăptuirea cu succes a programului trasat de Congresul al X-lea și de Conferința Națională a partidului, făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate în România.

Colectivele unităților din Ministerul Industriei Chimice s-au angajat să depășească planul la numeroase sortimente reprezentînd pe ansamblul ministerului 1,8% din producția globală și marfă. Acest angajament a fost înfăptuit în mai puțin de 11 luni, ministerul realizînd în această perioadă o producție mai mare cu 800 mil. lei. La această depășire au contribuit toate centralele și grupurile industriale îndeosebi cele de medicamente, fire și fibre sintetice, lacuri și vopsele și anvelope.

Au fost realizate peste plan în primele 11 luni importante depășiri dintre care menționăm 63 300 bucăți anvelope, 1 630 t materiale plastice, 1 720 t cauciuc sintetic, 2 300 t rășini sintetice, 1 345 t fire și fibre sintetice, 1 150 t pesticide, 132 000 t benzină, 237 000 t motorină, 5 300 t uleiuri minerale și altele.

Volumul producției industriei chimice crește în 1972 de 110 ori față de anul 1948, întreaga producție a anului 1948 putînd fi realizată astăzi în numai 3 zile. Ritmul mediu anual realizat de industria chimică în perioada 1950—1972, este de 21,4% ritm ce depășește pe acela al altor ramuri ale industriei, cum sînt: construcții de mașini și prelucrarea metalului, metalurgie feroasă și neferoasă, energie electrică și termică, materiale de construcții, exploatarea și prelucrarea lemnului. Progresul realizat în industria chimică românească se reflectă în reducerea decalajelor care despart țara noastră de țările dezvoltate în această ramură și poziția pe care o ocupă România în producția mondială de produse chimice și petroliere. După datele publicate de O.N.U. în 1970 România ocupa locul 6 la producția de gazolină, locul 7 la cea de cocs, de petrol și lubrifianți, locul 11 la petrol lampant, locul 15 la combustibil lichid ușor și locul 21 la benzină. În același an ne situăm pe locul 8 la industria de îngrășăminte chimice și sodă caustică, locul 11 la fenol și anhidridă ftalică, locul 12 la fire și fibre chimice, lacuri și vopsele și locul 10 în producția de materiale plastice raportate la numărul de locuitori.

Pînă în 1975 datorită ritmurilor înalte de dezvoltare stabilite pentru toate produsele chimice vor avea loc noi și importante îmbunătățiri în poziția României pe piața mondială a produselor chimice.

Trebuie menționat că ritmul mediu anual de creștere a industriei chimice din România a fost superior producției acestei ramuri din multe țări europene. În publicația Comisiei permanente C A E R pentru industria chimică se arată că potrivit prognozelor elaborate, ritmul de dezvoltare a producției chimice pe plan mondial reprezintă în perioada 1971—1975 o creștere anuală de 7,7%. În țările membrilor C A E R ritmurile de creștere anuală vor fi mult mai rapide ceea ce va face ca ponderea țărilor socialiste în producția chimică mondială, care în 1960 era de 18,3% să se ridice în 1975 la 29%. În ceea ce privește țara noastră conform aceleiași surse ponderea României în producția chimică mondială va crește de la 0,80% în 1960, la 3,86 în 1975.

Orientarea profilului ramurii chimice către o structură modernă a producției prin dezvoltarea prioritară a petrochimiei a determinat ca ponderea acestei ramuri în volumul producției chimice să crească de la 6,2% în 1960 și 25% în 1965 la 43,2% în 1972.

Promovarea continuă a progresului tehnic în industria chimică prin realizare de instalații noi la un nivel tehnic similar cu a țărilor dezvoltate a determinat și creșterea productivității muncii. La finele acestui an se prelimină atingerea unui nivel al productivității muncii de 10,2 ori mai mare față de 1950. De asemenea se prelimină o creștere a productivității muncii în industria chimică față de realizările anului 1970 cu 15,4% ceea ce reprezintă un ritm de creștere superior celui prevăzut pentru această perioadă a cincinalului pentru toată industria.

Creșterea continuă a volumului de investiții în această ramură a asigurat o creștere substanțială a producției globale a industriei chimice și sporirea continuă a ponderei ei în totalul industriei de la 3,1% în 1950 la 10,5% în 1972.

Paralel cu dinamica ascendentă a producției globale a crescut și eficiența economică exprimată sintetic prin reducerea continuă a cheltuielilor la mia de lei producție marfă. Urmare a măsurilor tehnice și organizatorice luate se apreciază că volumul acestor cheltuieli se vor diminua în 1975 la 68,9% comparativ cu anul 1960. Reducerea cheltuielilor de producție a fost determinată în final de 2 factori principali reducerea prețului de cost și îmbunătățirea structurii sortimentelor. La reducerea prețului de cost au contribuit ritmul ridicat de creștere a volumului producției, introducerea tehnicii și tehnologiilor avansate, utilizarea complexă a materiilor prime, reducerea consumurilor specifice și creșterea productivității muncii.

În ceea ce privește îmbunătățirea structurii sortimentelor acestea s-au realizat prin creșterea unei game mai largi de produse și sortimente chimice noi, cerute de dezvoltarea pe baze moderne a celorlalte ramuri ale economiei. Au fost realizate noi repere din materiale plastice și cauciuc pentru industria automobilistică și pentru autocamionul și autobuzul ROMAN; s-a diversificat continuu paleta de coloranți, lacuri, vopsele și pigmenți, necesară industriei ușoare; industria de medicamente și industria cosmetică și mărește continuu gama de produse în vederea satisfacerii necesarului pieței interne și externe.

Diversificarea și creșterea continuă a producției industriei chimice au permis ca volumul exportului de produse chimice să crească și să se diversifice continuu ajungînd la sfîrșitul acestui an să fie de 52 ori mai mare decît cel realizat în 1950. Numai în intervalul 1966—1970 el a crescut de aproape 3 ori de față volumul realizat în perioada 1960—1965. Livrăm astăzi în 84 de țări peste 160 grupe de produse chimice, într-o gamă variată de sortimente, fapt ce a determinat ca ponderea exportului de produse chimice în exportul total al României să crească de la 1,7% în 1950 și 2,2% în 1960 la 8,2% în 1971.

Anul 1973 reprezintă pentru industria chimică un an deosebit de important atît din punct de vedere al noilor capacități ce trebuie puse în funcțiune, cît și în ceea ce privește planul de producție care la majoritatea instalațiilor este prevăzut la capacitatea maximă.

În cursul acestui an industria chimică va pune în funcțiune un număr de 160 capacități noi, secții, instalații și fabrici chimice față de 59 capacități realizate în 1972, iar planul de investiții este cu 26% mai mare decît cel al anului precedent.

Producția industriei chimice în anul 1973 este cu 24,8% mai mare decît realizările preliminate ale anului 1972. Ponderea valorii produselor noi și reproiectate cu performanțe îmbunătățite va fi de 15,6 față de 10,6% în anul precedent. Sînt prevăzute creșteri importante în sectoarele furnizoare de produse chimice pentru celelalte ramuri industriale și în special pentru agricultură unde conform indicațiilor tovarășului

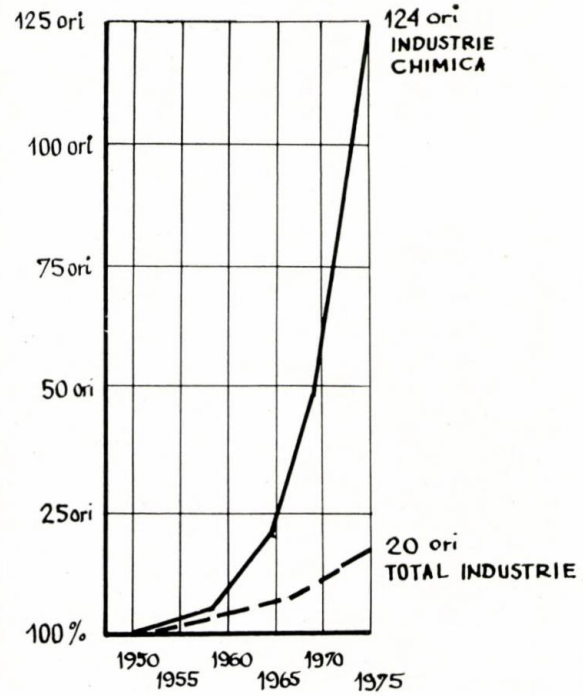


Fig 1. Dinamica de creştere a industriei chimice comparativ cu totalul industriei în perioada 1960—1975.

Nicolae Ceauşescu se îndreaptă preocuparea principală în momentul de faţă.

Faţă de realizările anului 1972 se vor produce cu 32,5% mai multe îngrăşăminte chimice cu 25,9%, mai multe medicamente cu 15,3%, mai multe lacuri şi vopsele cu 36,5 % mai multe produse prelucrate din materiale plastice cu 49,2 mai multe fire şi fibre sintetice cu 15% mai multe benzine şi motorine.

Se prevede totodată un spor de 45% faţă de acest an la produsele de mic tonaj cu influenţe asupra valorii pe tona de produs chimic şi reducerii importului. Exportul produselor chimice va creşte cu 46% în acest an creşterile principale fiind prevăzute la materiale plastice şi fibre sintetice.

Ceea ce caracterizează principalii indicatori financiari în acest an este creşterea beneficiului cu 40% în primul rînd prin scăderea preţului de cost şi a cheltuielilor materiale la mia de lei producţie marfă. Aceste sarcini vor putea fi realizate datorită în special perfecţionării tehnologice aduse unor instalaţii cum este cea de fenol — acetonă de la Grupul industrial de petrochimie-Borzeşti care datorită măririi capacităţii cu peste 100% a permis o scădere a preţului de cost cu 39%, productivitatea muncii crescînd cu 14%. De asemenea creşterea capacităţii instalaţiei de cauciuc sintetic butadien stirenic CAROM de la 50 000 t/an la 100 000 t/an a condus la o reducere a preţului de cost pe tona de produs cu 22%, o diminuare a investiţiei specifice cu peste 50% şi o creştere a productivităţii muncii cu circa 60%.

Şi în acest cincinal industria chimică continuă să realizeze o dezvoltare prioritară faţă de alte ramuri industriale. Această dezvoltare se va materializa printr-o creştere a producţiei globale a industriei chimice de 2,28 ori cu un ritm mediu anual de 17,9% superior ritmului de creştere a întregii industrii care este de 12,7%. Prin planurile suplimentare stabilite în baza angajamentelor luate de colectivele oamenilor muncii creşterea în 1975 va fi de peste 2,60 ori.

Ponderea industriei chimice în totalul industriei va fi în 1975 de 13% comparativ cu 10,1% cît a fost în anul 1970, aceasta în condiţiile în care şi alte ramuri ale industriei cu pondere importantă vor înregistra creşteri deosebite în acest cincinal.

Pentru realizarea acestui ritm accelerat de dezvoltare se vor investi în acest cincinal în industria chimică circa 20% din volumul total al investiţiilor industriale. Valoarea acestor investiţii este materializată în 360 de obiective noi. Marea majoritate a acestora sînt instalaţii chimice realizate pe baza cercetărilor proprii ale institutelor de cercetări ale ministerului. precum şi instalaţii construite pe baza tehnologiilor deja existente în ţară.

Înzestrarea cu instalaţii de mare capacitate şi tehnologii moderne a condus la diminuarea cheltuielilor pentru investiţii, la reducerea substanţială a investiţiei specifice, la noile instalaţii de amoniac de la Craiova, Tr. Măgurele şi Tg. Mureş aceasta scade cu 45% faţă de primele fabrici construite. La noile instalaţii pentru fibre polinitrilacrilice se realizează o reducere cu 53% a investiţiei specifice.

Răspunzînd chemării Conferinţei Naţionale a P.C.R. în scopul realizării cincinalului înainte de termen, au fost stabilite măsuri, în toate unităţile industriei chimice pentru scurtarea perioadei de execuţie a investiţiilor şi a termenelor de punere în funcţiune a noilor instalaţii chimice, în scopul obţinerii unei producţii suplimentare de prospectare a rezervelor interne privind mobilizarea producţiei pe instalaţiile existente şi creşterea producţiei fizice la produsele cu un grad mai înalt de prelucrare a posibilităţilor tehnice şi tehnologice de reducerea consumurilor de materii prime şi materiale şi a altor măsuri care concură la realizarea acestui ţel.

Dezvoltarea planificată a economiei naţionale în ţara noastră a impus elaborarea prognozelor ca instrument de investigare ştiinţifică a necesităţilor viitoare şi de corelare a acestora cu posibilităţile societăţii noastre. La elaborarea prognozelor pentru dezvoltarea industriei chimice româneşti s-a ţinut seama de o serie de factori, stabilindu-se indici de corelaţii şi modele matematice care să servească la optimizarea acestei dezvoltări în cadrul unor resurse materiale determinate. Prognozele elaborate conduc la concluzia că dezvoltarea industriei chimice în ţara noastră se înscrie în tendinţele mondiale determinate de revoluţia tehnico-ştiinţifică.

Pornind de la baza tehnico-materială existentă la sfîrşitul acestui cincinal se prevede dezvoltarea prioritară a industriei chimice în special în domeniul macromoleculelor. Petrochimia va continua să rămînă subramura principală care va determina dezvoltarea întregii noastre industrii chimice. Prima etapă a dezvoltării viitoare va trebui să o constituie programul de dezvoltare calitativă, punîndu-se accent în primul rînd pe valorificarea la maximum a produselor chimice de bază existente la sfîrşitul anului 1975. De asemenea îmbunătăţirea calitativă a structurii producţiei prin creşterea ponderii produselor cu un grad de prelucrare superior şi a produselor cu eficienţă ridicată, precum şi o diversificare din ce în ce mai accentuată a produselor sînt factorii esenţiali care stau şi vor rămîne la baza dezvoltării ramurii chimice. Noile instalaţii intrate recent în producţie sau cele aflate în construcţie se caracterizează printr-un înalt nivel tehnologic şi capacităţi optime economice ceea ce va conduce la obţinerea unor indicatori tehnico-economici mult superiori celorlalte instalaţii puse în funcţiune anterior.

Pentru realizarea acestor obiective măreţe pentru transformarea acestor perspective luminoase în realitate concretă, partidul nostru mobilizează energiile şi capacităţile creatoare ale întregului popor, perfecţionează continuu conducerea ştiinţifică a economiei şi întregii vieţi sociale, asigură îmbunătăţirea generală a organizării şi activităţii statului.

De altfel, baza tehnico-materială a industriei chimice, experienţa dobîndită în acest sfert de veac de continuă dezvoltare ne îndreptăţesc să apreciem că sarcinile complexe ce ne stau în faţă în acest an cît şi în anii următori vor fi îndeplinite cu succes astfel ca la sfîrşitul acestui cincinal în economia ţării industria chimică să constituie o solidă bază de pornire pentru un program vast de dezvoltare în perspectivă.

Virginia Manoviciu şi Şt. Pece

Obţinerea unor diesteri ai acidului tereftalic prin transesterificarea dimetiltereftalatului

Transesterificarea dimetiltereftalatului (D.M.T.) cu diverşi alcooli este o reacţie cu multiple posibilităţi de aplicare. Scopul acestei lucrări este studierea procesului de transesterificare a D.M.T. cu monoalcooli alifatici superiori (C_6—C_{11}), în vederea obţinerii dialchiltereftalaţilor.

Dialchiltereftalaţii pot fi obţinuţi, aşa cum se menţionează în literatură, prin reacţii de esterificare directă între acidul tereftalic şi diverşi alcooli [1—4] sau prin reacţii dintre clorura de tereftaloil şi alcooli [5—7].

Reacţia de transesterificare a D.M.T. amplu urmărită în cazul transesterificării cu etilenglicol [8—15], nu este menţionată în literatură în forma unui studiu pentru obţinerea esterilor superiori ai acidului tereftalic. În [7] se menţionează numai posibilitatea utilizării reacţiei de transesterificare a unor esteri tereftalici pentru obţinerea unor esteri N-hidroxiarilftereftalamici.

Ţinînd cont de existenţa D.M.T. de producţie indigenă, s-a considerat oportun un studiu informativ al reacţiei de transesterificare al D.M.T. cu diverşi monoalcooli pentru stabilirea principalilor parametri ai acestei reacţii, urmărindu-se factorii ce influenţează comparativ vitezele cu care se desfăşoară reacţiile şi conversiile.

Se apreciază că datele obţinute la sinteză prin reesterificarea esterilor superiori ai acidului tereftalic pot prezenta interes preparativ.

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

A. Materii prime

a. *Reactanţi:*

— dimetiltereftalat (Combinatul Petrochimic-Ploieşti);

— alcool *n*-hexilic (Austranal);

— alcool izooctilic (Bayer);

— fracţiunea alcoolică C_{10}—C_{11} (Combinatul chimic-Borzeşti);

b. *Catalizatori:*

— Oxizi: PbO; Sb_2O_3

— Săruri $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; $Ni(C_5H_7O_2)_2$.

B. Aparatură

Aparatura utilizată (fig. 1) este alcătuită din două părţi:

— instalaţia ce asigură desfăşurarea reacţiei, reperele 1—7;

— instalaţia de captare şi măsurare a metanolului eliminat din sistemul de reacţie, reperele 8—11.

Pentru asigurarea refluxării cît mai complete a alcoolului luat în reacţie, s-a folosit o coloană 5 umplută cu inele de sticlă, de lungime adecvată.

C. Modul de lucru

Urmărirea desfăşurării reacţiei s-a făcut pe baza cantităţii de metanol eliminat în timp din sistemul de reacţie.

Compoziţia distilatelor a fost determinată prin măsurători de indici de refracţie sau densitate, metode propuse de H a k e n [16] prin comparaţie cu valori-etalon.

În balonul de reacţie (3) se introduc reactanţii: D.M.T. alcool (raport molar D.M.T.: alcool = 1 :2,5) şi catalizator în concentraţie de 0,003—0,3% gr faţă de cantitatea de D.M.T.

Se încălzeşte treptat pînă la topirea D.M.T. (T = = 140°C) pentru a evita sublimarea acestuia şi a asigura o încălzire uniformă.

Din momentul declanşării reacţiei începe să distile metanolul. Temperatura la vîrful coloanei (5), în tot timpul distilării metanolului, se menţine la 64—66°C, ceea ce asigură îndepărtarea acestuia din sistem.

Picnometrul în care s-a colectat distilatul se termostatează la 20°C şi se determină densitatea şi indicele de refracţie al distilatului, iar din curbele de etalonare rezultă concentraţia metanolului în distilat.

Datorită diferenţei mari între punctele de fierbere ale alcoolilor utilizaţi şi alcoolul metilic, acesta distilă antrenînd numai cantităţi foarte mici de alcool *n*-hexilic, izooctilic şi fracţiunea C_{10}—C_{11}, aproape nedetectabile prin metodele propuse.

În scopul studierii influenţei temperaturii asupra procesului, pentru a evita desfăşurarea reacţiei sub

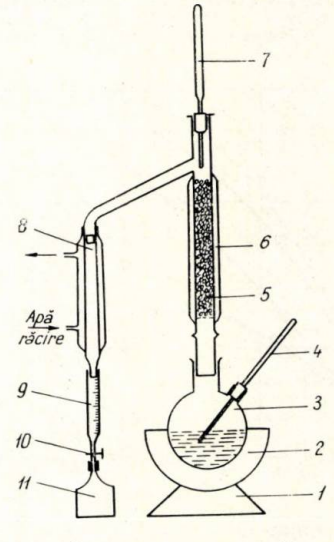


Fig. 1. Aparatură pentru transesterificarea D.M.T. cu diverşi alcooli:

1 — suport; *2* — sistem de încălzire electric; *3* — balon de reacţie; *4* şi *7* — termometru cu şlif; *5* — coloană cu inele de sticlă; *6* — izolaţie de asbest; *8* — refrigerent; *9* — biuretă; *10* — robinet; *11* — vas pentru captarea metanolului (picnometru).

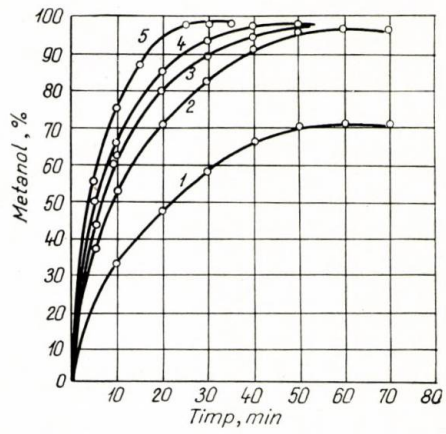


Fig. 2. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacție în funcție de timp, în cazul transesterificării D.M.T. cu alcool h-hexilic:

1 — PbO; *2* — $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; *3* — $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; *4* — $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O + PbO$ (2+1); *5* — $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O +$ + PbO (2+1). Concentrația catalizatorului: 0,3% față de cantitatea de D.M.T.

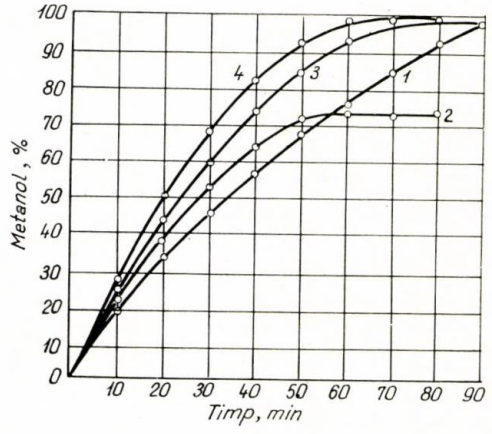


Fig. 3. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacție în funcție de timp, în cazul transesterificării D.M.T. cu alcool izooctilic:

1 — PbO; *2* — $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; *3* — $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O +$ + PbO; (2+1); *4* — $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ + PbO (2+1). Concentrația catalizatorului: 0,3% față de cantitatea de D.M.T.

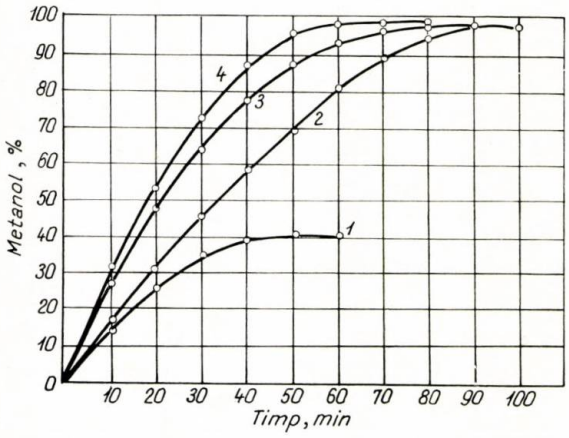


Fig. 4. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacție în funcție de timp, în cazul transesterificării D.M.T. cu fracțiunea alcoolică C_{10}—C_{11}:

1 — $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; *2* — $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; *3* — PbO; *4* — $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ + PbO (2+1). Concentrația catalizatorului: 0,3% față de cantitatea de D.M.T.

temperatura la care se face determinarea, s-a încălzit amestecul de reactanți fără catalizator la temperatura determinării, apoi s-a adăugat catalizatorul, menținîndu-se temperatura constantă (±1°C).

II. REZULTATE ȘI DISCUȚII

În lucrare s-a urmărit influența principalilor factori asupra desfășurării reacției și asupra conversiei, rezultatele obținute permițînd să se facă următoarele considerații:

A. Influența naturii catalizatorului

În intenția găsirii unui catalizator cu activitate mare, s-a utilizat o serie de substanțe, care au fost indicate în literatura de specialitate [17—19].

S-a constatat că nu toate substanțele menționate ca fiind catalizatori ai reacției de transesterificare a D.M.T. cu etilenglicol manifestă activitate catalitică și în cazul reesterificării cu monoalcooli alifatici superiori. Astfel, în prezența Sb_2O_3 și a acetilacetonatului de nichel (0,3% gr față de cantitatea de D.M.T.), în toate încercările efectuate reacția nu a avut loc nici după un timp de 1,5—2 ore, la temperatură între 180 și 200°C.

Comportare bună în privința activității catalitice au arătat PbO, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ și amestecurile în diferite proporții sare/oxid (2/1; 2,5/1; 3/1).

Influența naturii catalizatorului asupra desfășurării reacției este prezentată în figurile 2, 3 și 4. Din alura curbelor se observă avantajul utilizării amestecurilor de săruri și oxizi (raport gravimetric sare/oxid: 2/1) pentru toți alcoolii studiați.

Astfel, în cazul reacției cu alcool izooctilic și fracțiunea alcoolică C_{10}—C_{11} (fig. 3 și 4) folosind drept catalizator amestec de acetat de cadmiu și oxid de plumb în raport gravimetric 2/1, se ajunge la conversie practic totală (99%) după 60 min, iar cu alcoolul *n*-hexilic după circa 30 min (fig. 2).

În toate cazurile studiate utilizarea oxidului de plumb și a acetatului de cadmiu sau de zinc luate separat dau, la același timp de reacție, conversii sub 90%.

B. Influența concentrației catalizatorului

În scopul determinării cantității optime de catalizator s-a urmărit viteza de eliminare a alcoolului metilic în funcție de cantitatea de catalizator, utilizînd trei alcooli și diverși catalizatori. Rezultatele sînt prezentate în figurile 5—8.

Pentru toate sistemele urmărite, limitele aproximative, în care concentrația catalizatorului influențează viteza desfășurării reacției, sînt 0,003—0,3% gr față de D.M.T. La concentrații mai mici de 0,003%, reacția de transesterificare practic nu are loc, iar concentrații mai mari de 0,3% nu modifică sensibil viteza procesului.

În funcție de concentrația catalizatorului, reacția se oprește la anumite conversii, a căror valoare este cu atît mai mică cu cît cantitatea de catalizator este mai mică.

În toate cazurile, conversii aproape totale se ating folosind o cantitate de 0,3% gr catalizator față de D.M.T. Folosirea unor cantități mai mari de catali-

zator nu este indicată, deoarece desăvîrşirea reacţiei are loc practic după acelaşi timp, iar pentru scopuri preparative excesul de catalizator dăunează purităţii diesterului obţinut.

C. Influenţa raportului reactanţilor

Pentru obţinerea unor date orientative asupra influenţei raportului componenţilor s-au reţinut doi alcooli.

Din figurile 9 şi 10 rezultă influenţa raportului reactanţilor asupra procesului de transesterificare în cazul reacţiei cu alcool *n*-hexilic şi izooctilic. Se observă că excesul de alcool influenţează în oarecare măsură conversia.

În cazul utilizării fracţiunii alcoolice C_{10}—C_{11}, necunoscîndu-se exact cantităţile de alcool *n*-decilic şi *n*-undecilic din fracţiune, nu poate fi luată în considerare influenţa raportului reactanţilor asupra procesului. Calculele pentru receptură în acest caz s-au făcut considerînd masa moleculară a alcoolului *n*-undecilic, deci s-a lucrat cu un exces nedeterminat de alcool, suficient însă pentru a asigura desăvîrşirea reacţiei.

Pentru scopuri preparative se recomandă a se lucra cu un exces de alcool (raport molar de 1 D.M.T. la 2,5 alcool), pentru a avea siguranţa transformării complete a D.M.T., deoarece purificarea dialchiltereftalatului rezultat de excesul de alcool este mai uşoară decît purificarea acestuia de D.M.T. netransformat.

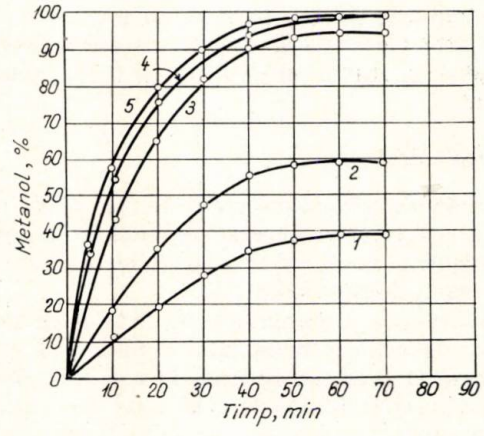


Fig. 5. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacţie în funcţie de timp, în cazul transesterificării D.M.T. cu alcool *n*-hexilic.
Catalizator: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
1 — 0,003; *2* — 0,03; *3* — 0,15; *4* — 0,3; *5* — 0,5%.

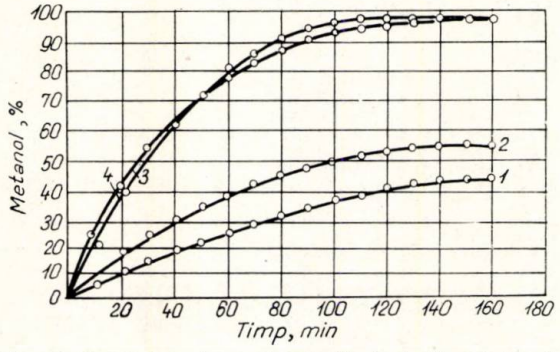


Fig. 6. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacţie în funcţie de timp, în cazul transesterificării D.M.T. cu alcool izooctilic.
Catalizator: PbO
1 — 0,003; *2* — 0,15; *3* — 0,3; *4* — 0,6%.

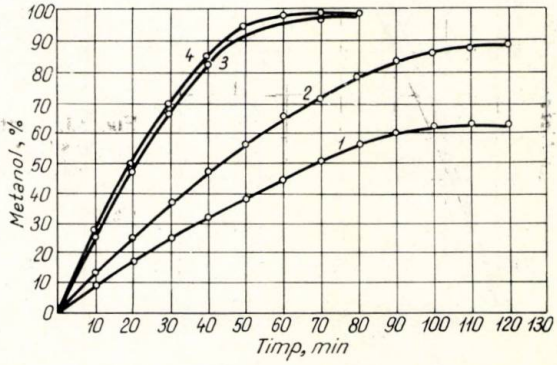


Fig. 7. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacţie în funcţie de timp, în cazul transesterificării D.M.T. cu fracţiunea alcoolică.
Catalizator: C_{10} — C_{11}. PbO
1 — 0,0035; *2* — 0,015; *3* — 0,15; *4* — 0,3%.

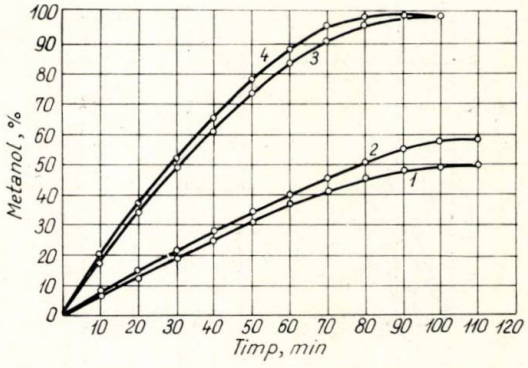


Fig. 8. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacţie în funcţie de timp, în cazul transesterificării D.M.T. cu fracţiunea alcoolică C_{10} — C_{11}.
Catalizator: $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.
1 — 0,003; *2* — 0,15; *3* — 0,3; *4* — 0,4%.

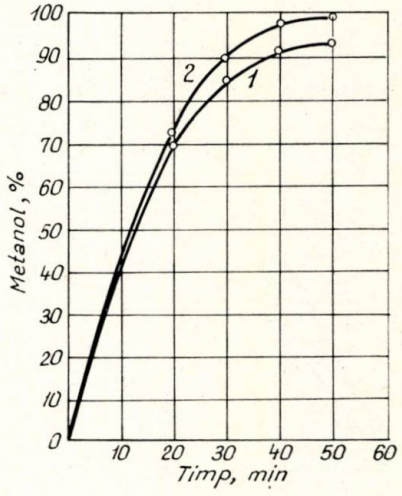


Fig. 9. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacţie în funcţie de timp, în cazul transesterificării D.M.T. cu alcool *n*-hexilic:
Catalizator: $Zn(CH_3COO)_2$ 2 H_2O/0,15% gr. faţă de D.M.T.
1 — D.M.T./alcool: 1/2; *2* — D.M.T./alcool: 1/2,5;

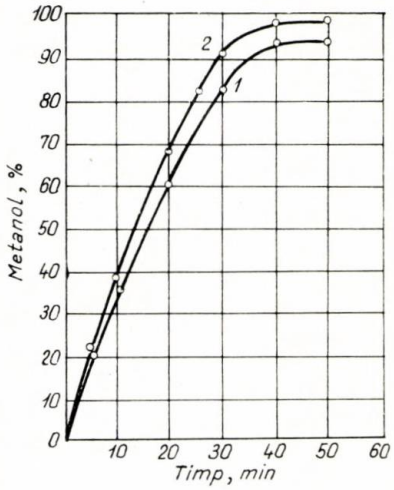


Fig. 10. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacție în funcție de timp, în cazul transesterificării D.M.T. cu alcool izooctilic.
Catalizator: Cd $(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ + + PbO (2+1)(0,3% gr față de D.M.T.).
1 – D.M.T. (alcool: 1) 2; *2* – D.M.T. (alcool: 1) 2,5.

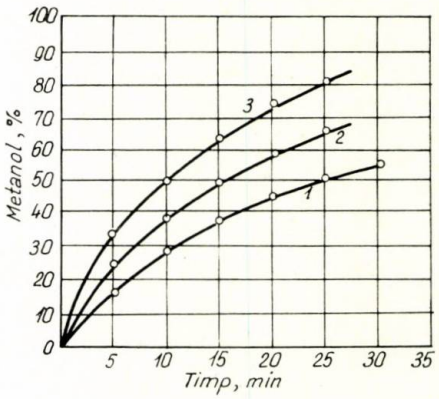


Fig. 13. Cantitatea de metanol eliminat de sistemul de reacție în funcție de timp, în cazul transesterificării D.M.T. cu fracțiunea alcoolică. Catalizator; C_{10}—C_{11}. PbO (0,15 greutate față de D.M.T.)
1 – 170; *2* – 185°C.

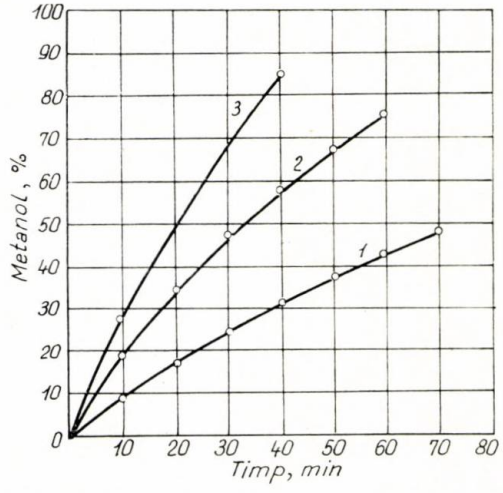


Fig. 11. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacție în cazul transesterificării D.M.T. cu alcool *n*-hexilic.
Catalizator: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0,15% gr față de D.M.T).
1 – 163; *2* – 182; *3* – 205°C.

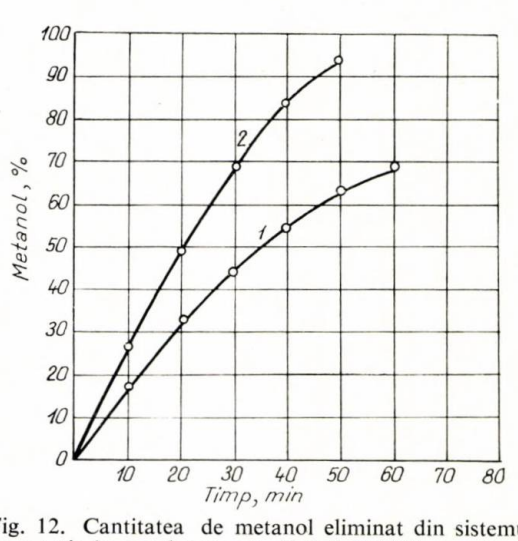


Fig. 12. Cantitatea de metanol eliminat din sistemul de reacție în cazul transesterificării D.M.T. cu alcool izooctilic.
Catalizator: PbO (0,3% greutate, față de D.M.T.)
1 – 195; *2* – 230; *3* – 250°C.

D. Influența temperaturii

Urmărirea influenței temperaturii asupra reacției de transesterificare cu alcoolii *n*-hexilic, izooctilic și fracțiunea C_{10}—C_{11} (fig. 11, 12 și 13) a confirmat creșterea vitezei de reacție și a conversiei o dată cu creșterea temperaturii.

Intervalul de temperatură în care reacția are loc, luînd în considerare toți alcoolii utilizați, este destul de larg: 159—250°C. La temperaturi mai mici de 159°C transesterificarea D.M.T. nu are loc cu niciunul dintre alcoolii folosiți, pentru concentrații de catalizator cuprinse între 0,003 și 0,3%, timp de 90 min.

III. CONCLUZII

Rezultatele obținute permit să se tragă cîteva concluzii cu caracter general, referitoare la posibilitatea obținerii unor esteri ai acidului tereftalic prin reacții de transesterificare:

— reacția de transesterificare a D.M.T. cu alcoolii *n*-hexilic, izooctilic, fracțiunea alcoolică C_{10}—C_{11} se desfășoară la presiune normală în condițiile fierberii la reflux cu concentrații de catalizator între 0,003 și 0,3% gr., față de cantitatea de D.M.T.;

— pentru sistemele studiate catalizatorul cel mai activ s-a dovedit amestecul acetat de cadmiu-oxid de plumb [2—1] în concentrație de 0,3% față de D.M.T.;

— pe sistemele studiate s-au obținut date orientative utilizabile în scop preparativ.

Bibliografie

1. * * * Patent S.U.A., 2936320, 1960.
2. * * * Patent R.D.G., 23095, 1962.
3. Nekhtiov, S. D., Sharifova, S. M. și Smirnova, V. F. Azerb. Khim. Zh., 3, 1965, p. 67.
4. * * * Patent S.U.A., 3296965, 1967.
5. Michael, J., Dewar, S. și Schroeder, J. P. J. Org. Chem., **30**, nr. 7, 1965, p. 2 296.
6. Stepanov, F. N. și Veretenova, T. N. Z. Organ. Khim., **1**, nr. 8, 1965, p. 1 396.
7. * * * Patent Franța, 11453978, 1966.
8. Fontana, C. J. Polymer. Sci., **2**, 1968, p. 2 230.
9. * * * Brevet japonez, 6814207, 1968, C.A., 70, 1969, p. 3 155p.
10. * * * Brevet R.F.G. 1920954, 1968; C.A. 71, 1969, p. 22 239y.
11. * * * Brevet Olanda 6809796, 1969; C.A., 71, 1969, p. 11 935a.
12. * * * Patent S.U.A. 3420803, 1969.
13. * * * Patent S.U.A. 3425995, 1969.
14. * * * Patent S.U.A., 3425998, 1969.
15. * * * Patent S.U.A., 3451973, 1969.
16. Haken, J. H. Synthesis of acrylic esters by transesterification, Noyes Develop. Corp. Park Ridge, N. Y. 1967.
17. * * * Patent S.U.A., 2641592, 1953.
18. * * * Patent S.U.A., 2650213, 1953.
19. Griehl. W., și Schrock, G. J. Polymer Sci. **121**, 1958, p. 413

✧ ✧ ✧ ✧

I. Drimuş şi T. I. Ionescu

Dinamica bilanţului de materiale la oxidarea termică, necatalitică a *n*-dodecanului în fază lichidă, cu oxigen molecular

Procesul de oxidare a parafinelor cu aer este o reacţie deosebit de complexă, motiv pentru care încheierea bilanţului de materiale întîmpină dificultăţi.

În cazul procesului discontinuu, reacţiile de la începutul oxidării sînt cu totul altele decît cele de la mijlocul sau sfîrşitul oxidării.

În figura 1 este prezentată schema principială a unei instalaţii discontinue de oxidare a parafinelor [1].

Într-un reactor se barbotează aer prin parafină topită. În urma unui mare număr de reacţii consecutive, paralele şi induse, iau naştere cîteva sute de substanţe gazoase, lichide şi solide.

Procesele de oxidare se pot împărţi în trei perioade:

a) formarea (hidro) peroxizilor, alcoolilor şi cetonelor;

b) formarea esterilor şi acizilor;

c) formarea produselor bi- şi poli-funcţionale.

În timpul procesului de oxidare se degajează din reactor, alături de excesul de aer, gaze şi vapori, care după răcire se introduc într-un separator gaz-lichid-lichid.

Gazele reci conţin: N_2,O_2,CO_2,CO,H_2 şi CH_4.

În separator rămîn două straturi:

— stratul superior, uleios, ce conţine acizi şi alcooli inferiori, mai greu solubili în apă, esteri inferiori, cetone etc.;

— stratul inferior, ce conţine acizi şi alcooli inferiori uşor solubili în apă, esteri, cetone, peroxizi etc.

În industrie, în vederea fabricării acizilor graşi sintetici, se supun oxidării parafină comercială, aducţi din motorine sau din petrol lampant, constînd din amestecuri de hidrocarburi, în cea mai mare parte normale, cu 10 pînă la peste 40 de atomi de carbon în moleculă.

Întrucît un studiu al oxidării unor amestecuri atît de complicate duce la rezultate greu de interpretat, în lucrarea de faţă s-a cercetat oxidarea unei substanţe unitare, de mare puritate, *n*-dodecanul.

Oxidarea a fost executată în instalaţia din figura 2 la parametrii indicaţi la partea experimentală.

În tabela 1 este prezentată variaţia cantităţii de gaze de reacţie, ape de condensă şi de oxidat rămas în reactor.

Trebuie subliniat faptul că nu numai cantităţile, dar şi compoziţia produselor de reacţie variază în funcţie de timp.

Analizînd gazele de reacţie, masa de reacţie rămasă şi apele de condens obţinute la oxidarea *n*-dodecanului în aparatul prezentat în figura 2 şi ţinînd cont de cantităţile respective, s-au obţinut curbele din figura 3, pe baza cărora se poate stabili bilanţul de materiale în funcţie de timp.

Tabela 1

OXIDAREA A 85g (0,5 moli) DE *N*-DODECAN CU 10 LITRI, OXIGEN PE ORĂ, LA 155°C

Ore de la începutul oxidării	Oxigen alimentat, l	Gaze de reacţie, l	Ape de condensă, g	*n*-Dodecan oxidat, g
1	10,2	8,7	0,1	85
2	20,3	—	0,9	86
3	30,7	24,2	4,2	87
5	50,3	37,2	8,2	89
8	79,0	63,5	18,2	92
12	120,0	100,5	26,8	98

Compoziţia gazelor de reacţie

Pare surprinzător la prima vedere că la oxidarea *n*-dodecanului, la 155°C, excesul de oxigen care părăseşte reactorul conţine, la 4 ore de la începerea oxidării, 1% metan, 2,7% hidrogen, 5,2% oxid de carbon şi 6% bioxid de carbon (fig. 3). Trebuie reţinut faptul că acest amestec, aprins de o scînteie accidentală de electricitate statică, poate exploda, motiv pentru care oxidările cu oxigen trebuie efectuate cu luarea măsurilor adecvate de securitatea muncii (ochelari şi paravan de protecţie, volume mici în circuitul gazelor de reacţie etc.).

Încă din anul 1930, Chavanne [2] a arătat că în timpul oxidării cu oxigen molecular a unor hidrocarburi ciclice saturate se formează CO_2,CO,H_2 şi CH_4. Mai tîrziu, Solodkii [3] a observat acelaşi

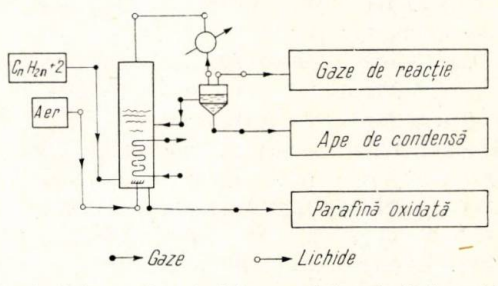


Fig. 1. Schema de principiu a unei instalaţii de oxidare în proces discontinuu a parafinelor.

ucru la descompunerea terebentinei în prezența oxigenului. R a d z i t z k i [4] a adîncit problema, studiind gazele care însoțesc oxidarea uleiului de parafină medicinal, cetanului și a altor substanțe organice. S h i n n i c h i K a m i o [5] a identificat în gazele efluente de la oxidarea cetanului CO_2,CO și C_2H_4.

Hidrogenul, metanul, oxidul și bioxidul de carbon din gazele efluente pot proveni din mai multe reacții.

a. *Piroliză indusă* are la bază radicalii dodecil formați în procesul de oxidare:

$$C_{12}H_{26} + O_2 \rightarrow C_{12}H_{25}^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$$
$$C_{12}H_{26} + HO_2^{\cdot} \rightarrow C_{12}H_{25}^{\cdot} + H_2O_2 \text{ etc.}$$

O parte din radicalii alchil formați se descompun în alchene, hidrogen și metan:

$$C_{12}H_{25}^{\cdot} \rightarrow \boxed{C_{12}H_{24}} + H^{\cdot}$$
$$C_{12}H_{25}^{\cdot} \rightarrow \boxed{C_{11}H_{22}} + CH_3^{\cdot}$$
$$C_{12}H_{26} + H^{\cdot} \rightarrow C_{12}H_{25}^{\cdot} + \boxed{H_2}$$
$$C_{12}H_{26} + CH_3^{\cdot} \rightarrow C_{12}H_{25}^{\cdot} + \boxed{CH_4}$$

Notăm faptul că, separînd din dodecanul supus oxidării cu o conversie de 10%, „hidrocarburile nereacționate" (prin rafinare cu metanol), acestea au un indice apreciabil de iod, ceea ce se poate atribui alchenelor formate.

b. *Descompunerea termică a (hidro) peroxizilor* are loc în special după reacțiile:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH{-}OOH \rightarrow \begin{cases} R{-}CO{-}R' + H_2O \\ R{-}CHOH{-}R' + 1/2\ O_2 \end{cases}$$

Numeroși autori au arătat, însă, că descompunerea termică a peroxizilor este însoțită de degajarea de H_2,CH_4,CO_2,CO etc. [6, 7].

În lucrările noastre am separat din dodecanul oxidat cu conversie mică (1 oră de oxidare) un concentrat peroxidic (prin extracție cu metanol, evaporarea metanolului, extragerea acizilor cu NaOH diluat, distilarea fracțiunilor ușoare în vid și distilarea moleculară a reziduului la 10^{-5} torri). Acest concentrat peroxidic prin descompunere la 155°C a pus în libertate un amestec de H_2,CH_4,CO_2 și CO.

c. *În procesul de oxidare a n-dodecanului* s-au separat H_2O_2,HCOOH și CH_2O, care prin descompunere pot genera gazele menționate.

d. *Degradarea termică a alfa-cetoacizilor* $R{-}CO{-}COOH \rightarrow R{-}COOH + CO$ poate genera oxid de carbon.

e. *Degradarea oxidativă a alfa-cetoacizilor,* $R{-}CO{-}COOH + 1/2\ O_2 \rightarrow R{-}COOH + CO_2$, poate genera bioxid de carbon [8, 9].

Oxigenul activ necesar acestei reacții poate proveni din peroxizii formați în masa de reacție.

Trebuie subliniat faptul că din dodecanul oxidat timp de 8 ore la 155°C, păstrat mai multe zile la rece, se observă la reîncălzire moderată (100°C) o degajare abundentă de CO și CO_2.

Sînt posibile și alte mecanisme pentru formarea celor patru gaze.

Compoziția *n*-dodecanului oxidat

Majoritatea autorilor sînt de acord că la oxidarea *n*-alcanilor în prima etapă se obține un alchilhidroperoxid:

$$RH + O_2 \rightarrow R{-}OOH$$

Operînd oxidări la conversii mici și prelucrînd masa de reacție, după cum s-a arătat (punctul b), am obținut, încă din anul 1965, un concentrat peroxidic uleios al *n*-dodecanului [10]. Un produs similar a fost obținut și de D a w k i n s [11].

Prin descompunerea termică a acestui concentrat peroxidic (la 170°C) (în afara gazelor arătate) s-au obținut dodecanoli în pozițiile 2 pînă la 6 și dodecanone în pozițiile 2—6.

Se poate admite, deci, și în cazul *n*-dodecanului, mecanismul admis de numeroși autori pentru oxidarea *n*-alcanilor:

$$CH_3{-}(CH_2)_n \quad CH_3{-}(CH_2)_n$$
$$\quad\quad |\quad\quad\quad\quad |$$
$$\quad CH_2 \rightarrow \quad CH{-}OOH \xrightarrow[(-1/2\ O_2)]{(-H_2O)}$$
$$\quad\quad |\quad\quad\quad\quad |$$
$$CH_3{-}(CH_2)_n \quad CH_3{-}(CH_2)_n$$

$$CH_3{-}(CH_2)_n \quad\quad CH_3{-}(CH_2)_n$$
$$\quad\quad |\quad\quad\quad\quad |$$
$$\rightarrow \quad CH{-}OH \quad + \quad C{=}O$$
$$\quad\quad |\quad\quad\quad\quad |$$
$$CH_3{-}(CH_2)_n \quad\quad CH_3{-}(CH_2)_n$$

unde $n + m = 9$ și unde hidroperoxidarea nu are loc la atomul de carbon primar.

În masa de reacție, alături de peroxizi, alcooli și cetone, apar acizi grași și esteri. Asupra mecanismului formării acestora s-au emis mai multe ipoteze, care nu au deocamdată o verificare experimentală concludentă.

În masa de reacție, o dată cu creșterea conversiei apar produse *bi-* și polifuncționale care nu și-au găsit pînă acum o valorificare practică și se pierd în gudroanele de la distilarea acizilor obținuți.

Partea experimentală

Oxidările au fost executate în instalația prezentată în figura 2.

Oxigenul tehnic (> 97%) trece printr-un reductor de presiune *(2)*, este pus în legătură cu un vas de siguranță *(3)*, un fluometru pentru măsurarea debitului *(4)*, trece printr-un contor de gaze *(5)*, după care este uscat pe silicagel *(6)*.

Reactorul de oxidare se compune dintr-un vas de sticlă *(8)*, prevăzut cu pîlnie de picurare *(9)*, manometru *(10)* și frită de sticlă poroasă (G 3 Jena), pentru barbotarea oxigenului. Temperatura este menținută prin scufundarea reactorului într-un termostat cu ulei *(8)*, la 155°C.

Trebuie reținut faptul că la începutul oxidării (în perioada de peroxidare) reacția este endotermă; mai tîrziu (în perioadele de formare a acizilor și produselor bifuncționale) devine exotermă.

Gazele și produsele volatile care părăsesc reactorul sînt răcite în trei trepte:

a) într-un refrigerent prevăzut cu apă curentă *(11)*;

b) într-un al doilea refrigerent cu solă *(13)* are loc răcirea la 20°C;

c) în vasele de colectare *(12* și *14)* se reține produsele condensate; în stratul superior faza organică, iar în cel inferior faza apoasă.

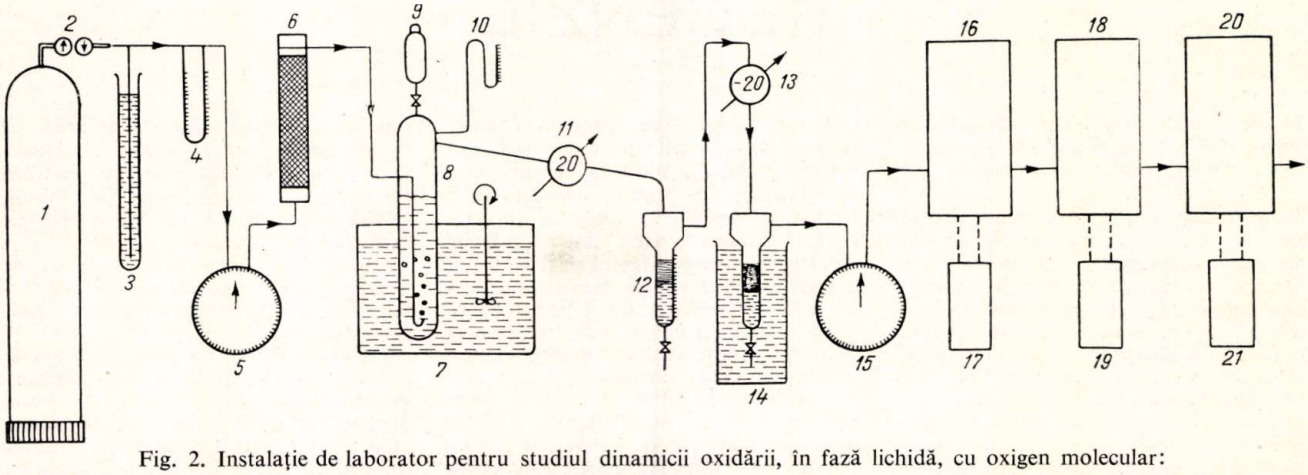


Fig. 2. Instalaţie de laborator pentru studiul dinamicii oxidării, în fază lichidă, cu oxigen molecular:

1 — butelie de oxigen; *2* — reductor de presiune; *3* — vas de siguranţă şi reglare debit; *4* — fluometru; *5* — contor gaze-intrare; *6* — uscător SiO_2; *7* — termostat; *8* — vas reacţie; 9 — pilnie picurare; *10* — manometru; *11* — refrigerent +20°C; *12* — vas penrtu colectare condensat I apos şi uleios; *13* — refrigerent —20°C; *14* — vas colectare II (trapă —20°C); *15* — contor gaze-ieşire; *16* — analizor paramagnetic automat de O_2; *17* — înregistrator automat de O_2; *18* — analizor chimic automat de CO_2; *19* — înregistrator automat de CO_2; *20* — cromatograf W. G. pentru analiză CO, H_2 şi CH_4; *21* — înregistrator cromatograf.

Gazele de reacţie, după ce trec prin contorul de gaze *(15)*, sînt analizate:

a) în analizorul paramagnetic *(16, 17)* se dozează continuu oxigenul nereacţionat; *b)* în analizorul automat *(18, 19)* se dozează şi se reţine bioxidul de carbon iar în cromatograful *(20, 21)* se determină oxidul de carbon, hidrogenul şi metanul (cromatograful lucra cu o coloană de 25 cm lungime umplută cu site moleculare de 5Ä, utilizînd argonul ca eluent). Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 3.

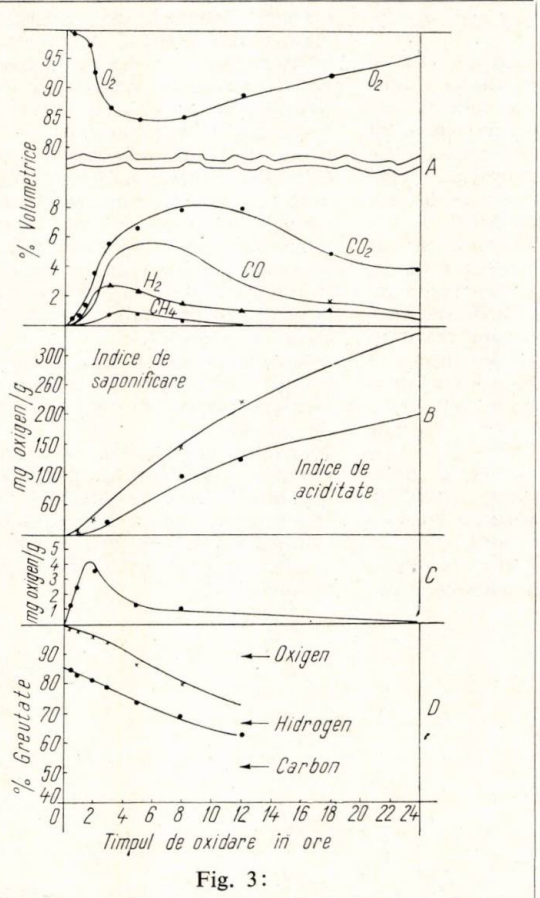


Fig. 3:

A — Variaţia compoziţia gazelor de reacţie în funcţie de durata oxidării; *B* — Acumularea acizilor şi esterilor în faza lichidă; *C* — Acumularea peroxizilor în faza lichidă; *D* — Compoziţia elementară a oxilatului (C, H, şi O).

Concluzii

1. Absorbţia de oxigen, mică la început, este maximă între 3 şi 8 ore de la începerea oxidării, după care scade treptat, fiind încă apreciabilă după 24 de ore.

2. Acumularea hidrogenului, metanului şi peroxizilor are loc în acelaşi interval, în primele ore ale oxidării, după curbe foarte asemănătoare.

3. Maximele acumulării de hidrogen şi metan succed cu 1—2 ore maximul acumulării de peroxizi, ceea ce ar permite stabilirea unei legături între formarea, respectiv descompunerea peroxizilor şi formarea hidrogenului şi metanului.

4. Degajarea de oxid de carbon are un maximum după 6 ore, apoi scade treptat.

5. Degajarea de bioxid de carbon are un maximum după 10 ore, apoi scade lent, după 24 de ore de oxidare fiind de 4 ori mai mare ca degajarea de oxid de carbon.

6. Indicele de aciditate şi indicele de saponificare, respectiv indicele de ester, cresc la început rapid, apoi ceva mai lent, raportul dintre ei menţinîndu-se aproximativ constant pentru tot parcursul oxidării.

7. Analiza elementară a oxidatului arată o scădere moderată a conţinutului de hidrogen, o creştere continuă a conţinutului de oxigen şi o scădere continuă a conţinutului de carbon. Trebuie ţinut cont de faptul că mari cantităţi de carbon se pierd mai ales sub formă de oxid şi bioxid de carbon, în special după primele două ore de oxidare, în urma unei „arderi la temperatură joasă".

Bibliografie

1. Drimuş, I. Rev. Chim., **3**, nr. 6, 1952, p. 27.
2. Chavanne, I. Amer. Chem. Soc., 1609, 1930.
3. Solodkii, F. T. Zhur. obschchei Khim., **12**, 1939, p. 1 529.
4. Radzitzki, P. Ind. chim. belge 1959, p. 1 031.
5. Shimnichi, K. Nippon Kagaku Zasshi , **80**, 1959, p. 188.
6. Durham, L. şi Morhir, H. S. J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 4 537.
7. Pritzkow, W. Chem. Ber., **93**, 1960, p. 2 156.
8. Shellenberger, A. J. prakt. Chem., **8, 5**, 1959, p. 379.
9. Mitskevici, N. I. Sbornic Acad. Nauc. Inst. Fiz. Acad. Nauc. Bielorus S.S.R., **8**, 1960, p. 175.
10. Drimuş, L. Cercetări privind oxidarea dodecanului în fază lichidă cu oxigen molecular. Universitatea din Cluj. Teză de doctorat, mai 1966.
11. Dawkins, A. W. European Chemical News, **49**, noiemb., 1966.

◇ ◇ ◇ RECENZIE ◇ ◇ ◇

STAMATESCU CORNEL: **Tehnica frigului**, Vol. I. Editura tehnică, Bucureşti, 1972, 468 p., format 240×165.

Această lucrare ştiinţifică reprezintă un pas important în categoria publicaţiilor din ţară consacrate unui domeniu în care pe plan mondial numărul lucrărilor este uimitor. În tehnica frigului elementele de noutate sînt curente datorită necesităţilor foarte variate ale industriei moderne şi, în special, ale industriei chimice. Apariţia unor tehnologii noi şi a unor noi domenii de cercetare fundamentală şi tehnologică în chimie impun probleme noi, complexe şi „tehnicii frigului". Mai mult, dezvoltarea cercetărilor în scopul obţinerii unor temperaturi scăzute, au condus la fundamentarea teoretică a unor noi procese pentru producerea frigului permiţînd realizarea unor progrese însemnate sub aspect tehnic în instalaţiile frigorifice industriale. Efectul economic, ca o consecinţă imediată şi de primă importanţă a acestor cercetări, a impus adoptarea unor soluţii noi pentru obţinerea frigului chiar în tehnologii chimice de mult aplicate. De aceea cunoaşterea aspectelor teoretice în procesele de producere a frigului industrial, care constituie obiectul primei părţi din acest volum al „Tehnicii frigului" prezintă o mare importanţă pentru mulţi ingineri din industria chimică.

Autorul expune într-o formă clară un bogat material teoretic, însoţind cu numeroase diagrame formulele de calcul necesare în studiul proceselor termodinamice folosite pentru producerea frigului industrial. Sînt studiate procesele ideale şi cele reale în producerea frigului prin comprimare mecanică a vaporilor de agent, prin jet de abur, prin absorbţie şi prin comprimarea aerului. Se insistă asupra coeficienţilor de corecţie pentru cazurile reale, evidenţiind randamentul exergetic al procesului real.

Datele teoretice sînt folosite pentru a putea face o analiză judicioasă în cazul adoptării unuia sau altuia din mijloacele de obţinere a frigului industrial. Partea a doua a cărţii este consacrată acestui scop, exemplificînd modul în care trebuie făcută comparaţia între diverse procedee de producere a frigului, elementele teoretice şi tehnice ce trebuie considerate pentru a obţine soluţia cea mai eficace şi mai economică. Acest material reprezintă un „model" de primă importanţă pentru proiectanţii şi tehnologii din industria chimică interesaţi în instalaţii de producere a frigului. Se acordă o atenţie aşa-numitelor „deşeuri de căldură" industriale care pot fi folosite pentru producerea frigului şi, deci, influenţează esenţial asupra costului operaţiei. În cazul schemelor folosite pentru unele procese tehnologice din industria chimică autorul examinează foarte atent procesele prin comprimare de vapori şi cele prin absorbţie, prezentînd în final soluţia optimă de proiectare. Frigului adînc îi este consacrată partea a treia din lucrare în care se studiază aspectele teoretice ale proceselor termodinamice respective, teoria proceselor de lichefiere a gazelor şi a procesului bazat pe ciclul izocore-izobare. Producerii frigului adînc prin efectul magneto-caloric şi metodelor de măsurare a temperaturilor foarte scăzute le sînt consacrate ultimele capitole care constituie un material documentar esenţial pentru cercetătorii în acest domeniu nou şi spectaculos al fizicii şi al chimiei.

EDGAR WENDLING: **Problèmes de Chimie minérale physique. Maîtrise de Chimie et de Chimie physique.** *(Probleme de chimie fizică minerală. Îndrumător de chimie şi chimie fizică).* Dunod, Paris, 1970, 368 p., 62 fig., format 250×16 mm, broşat, 48 F.

Ideea ce a stat la baza alcătuirii acestei cărţi a fost aceea că un curs de chimie minerală modernă, esenţial deductiv, nu poate avea o eficacitate completă decît susţinut, completat, şi ilustrat de un seminar adecvat. Cartea tratează punerea, explicarea şi rezolvarea a 90 de probleme de chimie minerală fizică.

Capitolul A cuprinde 12 probleme de cristalochimie clasică şi mai puţin clasică, precum şi determinarea razelor ionice prin metode propuse de Lendé, de Pauling, de Wasastjerna, determinarea razei ionice a O^{2-} prin metoda Bragg şi West etc., prevederea tipurilor structurale prin metoda lui Mooser şi Pearson, întocmirea diagramelor de densitate electronică.

Capitolul B cuprinde 17 probleme, dintre cele mai variate de entalpie reticulară. În aceste probleme se tratează calculul entalpiei pe baza ciclului Born — Haber, se studiază şi se discută formula pentru calculul energiei reticulare a lui Kapustinskii, se abordează noţiunile originale de rază ionică termochimică şi electronegativitate termochimică, se tratează rolul interacţiunilor Van der Waals, se compară şi se discută datele obţinute prin diferitele metode.

Capitolul C cuprinde 15 probleme privind electronegativitatea, energiile şi constantele forţelor de legătură. Se calculează, pe baza metodei electronegativităţilor, entalpiile de formare. O serie de probleme tratează şi precizează natura legăturii de hidrogen, altele subliniază interdependenţa dintre noţiunile de energie şi constantele de forţă de legătură. Pe baza noţiunii de forţă de legătură se poate determina înălţimile barierei de inversiune optică şi, în special, se pot obţine, printr-o relaţie simplă, valorile ordinului legăturii.

Capitolul D cuprinde 14 probleme privind potenţialele de electrod şi teoria acidităţii. O serie de probleme sînt consacrate calculului potenţialelor de electrod, iar altele, calculului pK_a. Se abordează, de asemenea, teoria interesantă a lui Lux, Flood şi Förland privind noţiunea de aciditate şi de bazicitate în medii topite şi teoria recentă a cationilor, acizilor şi bazelor dure şi moi a lui Pearson cu completările ulterioare.

Capitolul E cuprinde 12 probleme privind teoria electrostatică a complecşilor, hibridizarea, orbitalele moleculare. Problemele tratate îl aduc pe cititor la posibilitatea de a prevedea geometria coordinativă pe baza teoriei electrostatice, hibridizările pe baza metodei Kimball, existenţa de molecule deficitare în electroni, existenţa unor legături τ curbe.

Capitolul F cuprinde 20 de probleme din domeniul teoriei cîmpului cristalin şi a cîmpului de liganzi. Problemele tratate se referă la seriile: spectrochimice, nephelauxetice (Jorgensen), hypercromice (Yamada şi Tsuchida). Se mai referă apoi la energia de stabilizare a cîmpului cristalin, efectul Jahn Teller, electronegativitatea aşa-numită optică. Toate acestea fac posibilă „raţionalizarea" studierii efectelor d — d şi a transferului de sarcină.

Manualul este destinat, conform sistemului de învăţămînt francez, studenţilor ciclului II, care pregătesc un certificat (maîtrise) de chimie sau de chimie fizică, candidaţilor la agregaţie în ştiinţe fizice şi celor ce pregătesc o diplomă de studii aprofundate.

I. T. Rodeanu

DEPENDENȚA CONȚINUTULUI ÎN CLOR ACTIV AL CLORURII DE VAR DE CONȚINUTUL ÎN CARBONAT DE CALCIU AL OXIDULUI DE CALCIU HIDRATAT

Clorura de var tehnică obținută în instalațiile industriale are un conținut în clor activ de cel mult 35% și o stabilitate redusă în timp. Literatura de specialitate [1, 2] atrage atenția asupra cauzelor care concură la scăderea stabilității, printre care: conținutul în clorură de calciu și apă, temperatura de reacție, conținutul în impurități al materiilor prime etc.

În prezent, procedeele de stabilizare a clorurii de var tehnice cunoscute [3—6] pot fi împărțite în două mari categorii: unele urmăresc legarea apei prin adaosuri de diferite substanțe, de exemplu CaO adăugat într-o cantitate de cel puțin jumătate din apa liberă conținută în clorura de var sau a unei soluții alcaline cu un conținut între 5 și 40% NaOH, urmat de o postclorurare, adaos de hipoclorit de sodiu sau bicromat de potasiu etc., iar altele urmăresc o îndepărtare prealabilă a apei din produs, folosindu-se de un curent de aer încălzit la 160—180°C.

Toate aceste procedee rămîn condiționate de calitatea materiei prime: minimum 95% CaO, maximum 2% MgO, 1% SiO_2 și 0,5% Al_2O_3.

Experimentări întreprinse

Experimentările au fost conduse într-o instalație constînd din mai multe camere Hasenklever, așezate orizontal una deasupra celeilalte. Procesul clorurării s-a realizat în contracurent, oxidul de calciu hidratat a fost introdus pe la partea superioară, prin intermediul unui dozator, în prima cameră, preluat de un ax cu paleți și transportat succesiv pînă la ultima, în care se introduce clorul. Paleții transportorului au partea exterioară lărgită pentru o agitare mai mare a oxidului de calciu hidratat și din necesitatea de a expune suprafețe mereu noi acțiunii clorului. În laborator s-a realizat o instalație experimentală statică, constînd în clorurarea oxidului de calciu hidratat în suspensie pe sorturi de granulație avînd diametrul cuprins între 0,1 și 0,6 mm.

Rezultatele obținute

Au fost extrase probe din camerele 1—7, care alcătuiesc un element de clorurare, la intervale de timp corespunzătoare vitezei de trecere a materialului prin sistem, în două situații distincte: folosind o materie primă cu un conținut în $CaCO_3$ cuprins între 8,4—11,3 și 1,7—2,2%, constituind a doua situație. Scăderea conținutului de $CaCO_3$ din oxidul de calciu hidratat s-a realizat prin sortarea materiei prime, în primul caz pe o sită de 100 ochiuri/cm²: în al doilea folosind o sită de 400 ochiuri/cm², cunoscut fiind faptul că prin umezire CaO se transformă în $Ca/OH/_2$, un produs pulverulent, în același timp $CaCO_3$ este practic insolubil în apă și își păstrează granulația inițială. Rezultatele obținute sînt arătate în figurile 1 și 2.

Curbele oglindesc o singură experimentare considerată drept cea mai reprezentativă, dintr-un număr de 18—21 experimentări.

Extinzînd acest experiment la un număr de șase elemente, atît cît de fapt numără o instalație în exploatare, conținutul în clor activ în produsul finit crește simțitor, pe măsura scăderii conținutului în $CaCO_3$, așa cum rezultă din datele arătate în figura 3.

Rezultatele obținute în experimentările de laborator, constînd în clorurarea oxidului de calciu hidratat avînd diametrul particulelor cuprins între 0,1 și 0,25 mm, pentru fracțiunea I, între 0,25 și 0,4 mm pentru fracțiunea a II-a și între 0,4 și 0,6 mm pentru fracțiunea a III-a sînt arătate în figura 4.

Cifrele înscrise pe curbe reprezintă conținutul mediu în clor activ al probelor după amestecarea și omogenizarea fracțiunilor.

Examinată la microscop, clorura de var se prezintă sub formă de pulbere albă, amorfă (fig. 5) și

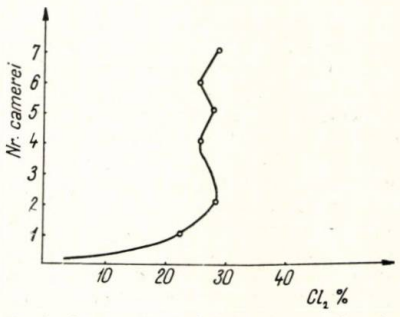


Fig. 1. Evoluția conținutului în clor activ al clorurii de var, în camerele de clorurare, la un conținut în $CaCO_3$ cuprins între 8,4 și 11,3%.

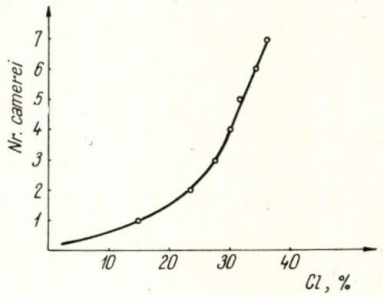


Fig. 2. Evoluția conținutului în clor activ al clorurii de var, în camerele de clorurare, la un conținut în $CaCO_3$ cuprins între 1,7 și 2,2%.

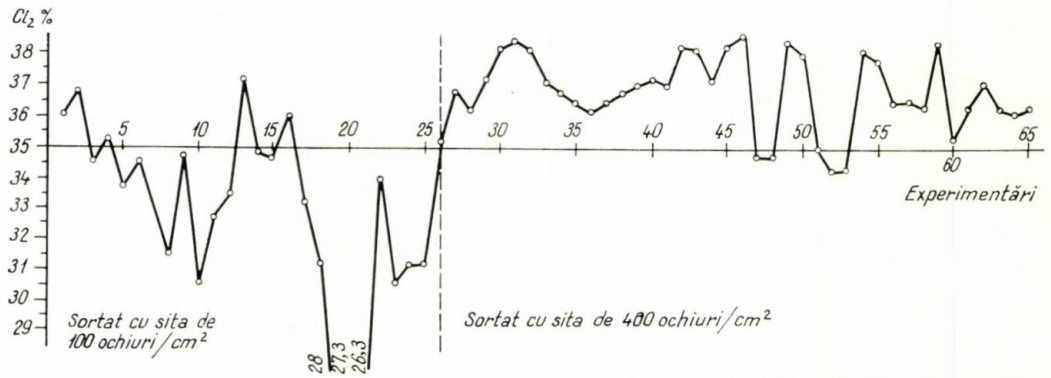


Fig. 3. Dependența conținutului în clor activ al clorurii de var de conținutul în $CaCO_3$ al materiei prime.

într-o proporție de 3—15% sub formă aglomerată (fig. 6).

Produsul aglomerat s-a separat pe o sită de 36 ochiuri/cm² și s-a procedat la determinarea conținutului în clor activ [7]. Rezultatele obținute sînt arătate în tabela 1.

Tabela 1

CONȚINUTUL ÎN CLOR ACTIV AL PRODUSULUI TEHNIC CERNUT ȘI AGLOMERAT

Produs tehnic	% Clor activ Produs cernut	Produs aglomerat
36,09	41,16	31,43
33,46	38,12	26,46
32,66	36,09	23,93
32,80	36,06	28,21
37,47	38,70	22,31
34,06	36,41	21,49
36,08	40,16	28,51

Interpretarea rezultatelor

Din compararea datelor prezentate în figurile 1 și 2 se constată o scădere a conținutului în clor activ în prezența $CaCO_3$ mărit (8,4—11,3%), în comparație cu conținutul în $CaCO_3$ scăzut (1,7—2,2%). Practic, după trecerea materialului prin camera nr. 2 conținutul în clor alternează între 28 și 25,5% în prezența unui conținut de $CaCO_3$ mărit, care duce la formarea unui compus instabil, concură la descompunerea produsului și la ridicarea locală a temperaturii peste 80°C.

Datele arătate în figura 3 confirmă această presupunere, în sensul că, o dată cu reducerea conținutului în $CaCO_3$, conținutul mediu în clor activ a crescut mult peste 35%, însă lasă să se întrevadă și influența altor factori mai puțin cunoscuți, care fac ca conținutul în clor să oscileze în limite mari.

Experimentările întreprinse în laborator pun în lumină o strînsă dependență între distribuția granulometrică a oxidului de calciu hidratat și conținutul în clor activ (fig. 4). În toate cazurile cercetate, conținutul în clor activ al produsului finit a fost găsit mai mare la granulațiile mai mici ale oxidului de calciu hidratat (fracțiunea I).

Reconsiderînd fenomenologic căile de realizare a contactului dintre clor și particulele de oxid de calciu hidratat, se ajunge la un model metematic caracteristic reacțiilor necatalitice [8, 9], în care reacția se produce în prima fază pe partea exterioară a particulelor de oxid de calciu hidratat. Zona de reacție se deplasează în interiorul solidului pe măsură ce timpul de contact crește, fără însă să conducă la o transformare totală. Acest fapt presupune existența în orice moment a unui miez nereacționat de produs, care în cursul reacției își micșorează dimensiunea. Prin consumarea clorului suprafața particulelor de oxid de calciu hidratat se micșorează și acestea se găsesc înconjurate de un amestec gazos cu un conținut scăzut în clor. Prin urmare, viteza procesului rămîne legată și de conținutul de oxid de calciu hidratat al particulelor și poate fi astfel formulată:

$$W_{\text{clorură de var}} = k\, C^{m}_{Ca(OH)_2}\, C^{n}_{Cl_2} \qquad (1)$$

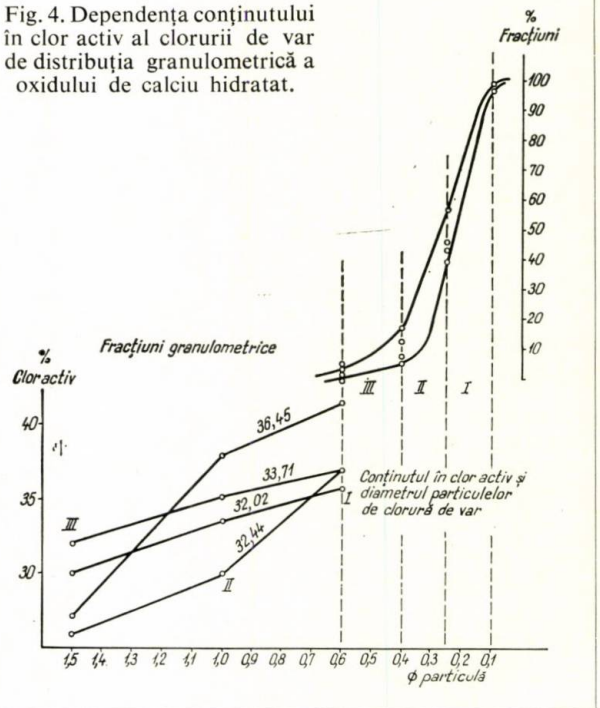
în care:

n este ordinul de reacție al clorului;

m — ordinul de reacție al hidroxidului de calciu.

Ambii termeni nu pot depăși valoarea 1, fapt care concordă cu necesitățile cinetice de conversie completă în timp finit.

Fig. 4. Dependența conținutului în clor activ al clorurii de var de distribuția granulometrică a oxidului de calciu hidratat.



În timpul reacției de clorurare se succed cel puțin trei faze:

— difuziunea clorului prin filmul gazos care înconjoară particula spre suprafața hidroxidului de calciu;

— pătrunderea și difuziunea clorului prin suprafața particulei de clorură de var către miezul nereacționat;

— reacția chimică a clorului cu hidroxidul de calciu, pentru formarea clorurii de var.

Rezistența opusă de particulă procesului de difuziune a clorului prin suprafața particulei de clorură de var fiind cea mai mare, faza se desfășoară lent și, ca atare, determină viteza de reacție. Viteza de micșorare a miezului de hidroxid de calciu este însă mai mică decît viteza de deplasare a clorului către miezul rămas nereacționat cu un factor calculat din raportul densităților în jur de 370, din care cauză se poate considera miezul staționar. Acest fapt ar permite o simplificare a relațiilor matematice care stau la baza procesului. Din contră, experimentările întreprinse (fig. 2) arată o creștere, în condiții normale de exploatare, a conținutului în clor activ și dimensiunea miezului de $Ca(OH)_2$ nereacționat variază în timp. Pe măsură ce miezul se micșorează, stratul exterior de clorură de var devine mai gros și viteza de difuziune a clorului scade.

Admițînd formula de constituție a clorurii de var [10] $Ca_3(OH)_2\ OCl_4 + 4Ca(OH)Cl \cdot 1/2\ H_2O$ (un amestec de dihidroxitetrahipoclorit de calciu și hidroxiclorură de calciu) se constată că 21,5 și pînă la 26,5% din greutatea produsului rămîn neclorurate. Această analiză îndreptățește constatarea după care conținutul în clor activ al produsului finit depinde, pe lîngă alți factori cercetați, și de distribuția granulometrică a materiei prime.

Aglomerarea produsului (fig. 5) ar putea fi cauzată de transportul acestuia prin camerele de clorurare, care în forma practicată nu reprezintă o variantă optimă de afînare. Cercetate la microscop, probele de clorură de var obținute în laborator, atît în suspensie, cît și în pat fluidizat, atestă prezența unor astfel de aglomerate, fapt ce presupune că procesul aglomerării își are originea în reacția de clorurare, și mai puțin în alte cauze. Datele arătate în tabela 1, confirmă o strînsă dependență între diametrul particulelor de clorură de var și conținutul în clor activ al produsului, în plus o creștere a diametrului particulelor de la 0,3 mm, corespunzător sitei de 400 ochiuri/cm², la un diametru mediu cuprins între 0,6 și 1 mm, corespunzător sitei de 100, respectiv 36 ochiuri/cm². Experimentările de laborator arătate în figura 4 atestă, de asemenea, o creștere a diametrului particulelor de oxid de calciu hidratat de la 0,1—0,6 mm la un diametru al particulelor de clorură de var cuprins între 0,6 și 1,5 mm, cauzat de procesul clorurării.

Produsul cernut, rezultat dintr-o granulație mai mică a oxidului de calciu hidratat, are o stabilitate mărită în timp, exprimată în condiții prescrise de lucru printr-o cădere de concentrație de 1—2% clor activ în 160—200 de zile de depozitare, în comparație cu 3% în 14 zile de depozitare cît are produsul tehnic brut și aglomerat. Folosind o sortare mai avansată, pînă la 100 ochiuri/cm², conținutul în clor activ al produsului crește la peste 40%.

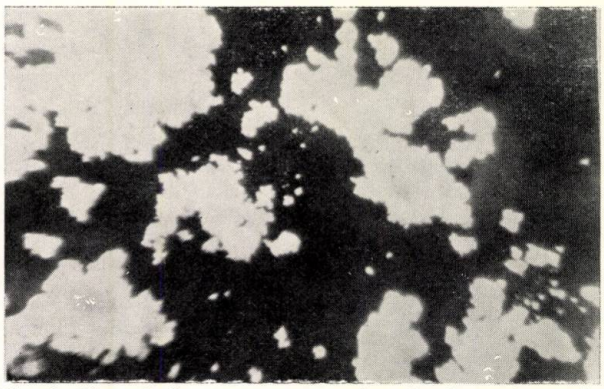


Fig. 5. Clorură de var cu un conținut în clor activ cuprins între 35 și 41%, trecută prin sita de 36 ochiuri pe cm².

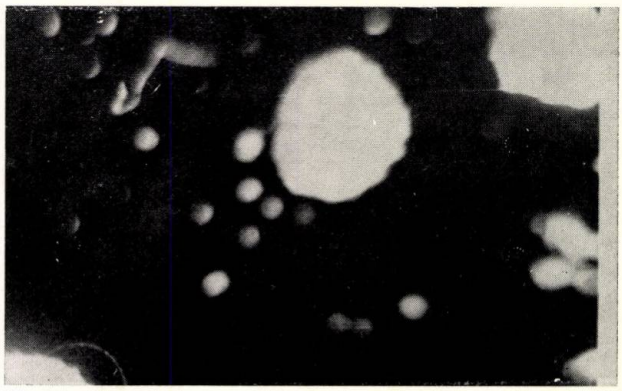


Fig. 6. Clorură de var aglomerată reținută pe sita de 36 ochiuri/cm².

Concluzii

Folosirea oxidului de calciu hidratat cu un conținut mai mare de 2,2% $CaCO_3$ la fabricarea clorurii de var duce la formarea unui produs instabil care concură pe lîngă alți factori la obținerea unui produs cu conținut scăzut în clor activ.

Limitarea conținutului de $CaCO_3$ din materia primă poate fi realizată printr-o creștere mai avansată a oxidului de calciu hidratat, în cazul experimentărilor noastre cu o sită de 400 ochiuri/cm², făcînd posibilă utilizarea unui var cu un conținut în CaO sub 95%.

Viteza de reacție este determinată de difuziunea clorului prin suprafața particulei de clorură de var, de unde necesitatea, confirmată experimental, de a folosi în procesul de fabricare o materie primă cu o distribuție granulometrică restrînsă, sub 0,3 mm.

Creșterea diametrului particulelor și aglomerarea produsului își au originea în procesul de reacție și, ca atare, obținerea unui produs cu un conținut ridicat în clor activ și stabilitate termică mărită impune separarea produsului aglomerat printr-o sortare a produsului finit.

Bibliografie

1. * * * Ullmann — Encyklopedie der Technischen Chemie, nr. 5, 1954.
2. * * * Pozin, M. E. Tehnologia sărurilor minerale Ed. tehnică, 1953.
3. * * * Brevet german 508167, 17, iul. 1929 (CA 25—781—1931).
4. * * * Brevet englez 348992, 219—1930 (C.Z. II 1917—1931).
5. * * * Brevet american 19/0001, 23 mai 1932 (CA 40372—1933).
6. * * * Brevet francez 42505, aug. 1933 (CA 28—11484—1933).
7. Rodeanu, I. T. Procedeu de fabricare a clorurii de var, brevet de invenție 56935 iun. 1968.
8. Levenspiel, O. Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică, 1968.
9. Cunningham, R. și Calvelo, A. Industrial Engineering — Chemistry Fundamentals, 9, nr. 3, 1970, p. 505.
10. Remy, K. Lehrbuch der Anorganischen Chemie, I, Ed. 12, Leipzig 1965, p. 972.

RECENZII

CONSTANTINESCU Ş., IONESCU A., PREDA G.: **Coroziunea microbiologică şi combaterea ei.** Editura Tehnică, Bucureşti, 1972, 185 p., 57 fig. format 210×140 mm

Fiind prima lucrare de acest gen apărută în literatura noastră şi chiar una dintre puţinele lucrări pe plan mondial consacrate acestui subiect, cartea are meritul de a introduce largi cercuri de specialişti într-un domeniu de deosebită importanţă tehnică, acela ale coroziunii microbiologice. Rolul acestui domeniu — încă insuficient cercetat — reiese clar dacă se ţine seama că aproximativ 60% din procesele de coroziune sînt amorsate şi stimulate de microorganisme: bacterii, ciuperci, alge etc., iar pierderile mondiale datorite coroziunii depăşesc cu mult producţia unei puteri industriale.

Autorii fac pentru început o introducere în domeniul coroziunii, socotind că această carte este adresată şi nespecialiştilor în coroziune dar care sînt interesaţi în evitarea efectelor ei. Prima problemă principală abordată în carte, intitulată „microorganismele şi coroziunea" este consacrată prezentării microorganismelor care contribuie prin acţiuni directe sau indirecte în procesele de coroziune. Acest capitol, deşi apare mai puţin interesant pentru ingineri, dar este de primă importanţă pentru biologii ce lucrează în coroziune, cuprinde o serie de date deosebit de valoroase: se insistă asupra mediilor în care se dezvoltă fiecare clasă de microorganisme şi condiţiilor optime pentru desfăşurarea proceselor lor vitale, evident toate acestea legate de probleme de coroziune. Astfel ne sînt prezentate bacteriile sulfoseducătoare, cele sulfoxidante, ferobacteriile (care îşi procură energia necesară metabolismului prin oxidarea sărurilor feroase în săruri ferice), ciupercile şi algele.

O altă problemă atent tratată în carte este mecanismul coroziunii microbiologice, procesele de coroziune fiind examinate în funcţie de materialul supus atacului microbiologic: metale şi materiale nemetalice. Diferitele clase de microorganisme (examinate anterior) produc coroziunea metalelor prin mecanisme diferite: producerea de metaboliţi cu acţiune corosivă; gradiente diferite de concentraţie a acceptorilor de electroni; depolarizare catodică, prin acţiune enzimatică. Fiecare mecanism este atent examinat şi materialul bogat în date justifică concluzia unor cercetători străini: după ce bacteriile realizează primul atac de coroziune, apar pile galvanice şi coroziunea capătă caracter electrochimic. Mecanismul coroziunii microbiologice la materialele nemetalice variază cu natura materialului deoarece atacul vizează funcţiile fiziologice de bază ale microorganismelor; nutriţia şi procesele de oxidare biologică. Sînt pe larg examinate aceste procese la nivelul celulei pentru a asigura elementele indispensabile nutriţiei şi mecanismele oxido-reducătoare. Introducerea în chimia enzimelor serveşte pentru a se putea explica procesele de coroziune ce pot avea loc în diferite medii, importanţa dinamicii biochimice a respiraţiei celulare în biocoroziune. O serie importantă de date din literatură sînt culese pentru a prezenta coroziunea microbiologică a diferitelor materiale. Acestea ne dau o privire de ansamblu asupra cunoştinţelor tehnice actuale în domeniul biocoroziunii pentru materiale plastice, cauciuc, asfalt şi materiale peliculogene, ciment, materiale textile etc. Metodele de combatere a coroziunii microbiologice sînt minuţios examinate în carte, fiecărei din cele trei metode folosite acordîndu-i-se o mare atenţie. Dintre metodele care acţionează asupra microorganismelor reţin atenţia substanţele microbicide şi microbiostatice, ultrasunetele, radiaţii ultraviolete şi ionizante, ozonizarea.

Metodele care acţionează asupra factorilor de mediu se bazează în special pe modificări ale *p*H-ului; metodele care acţionează prin protecţie constau în: alegerea adecvată a materialelor, micşorarea agresivităţii mediului corosiv, izolarea prin straturi de protecţie şi prin aplicarea protecţiei anodice şi catodice. Fiecărei metode autorii îi acordă multă atenţie pentru ca această carte să fie de un real folos inginerilor şi biologilor care conlucrează (şi ar trebui să colaboreze intens) în acest domeniu.

TODOR N. D.: **Analiza termică a mineralelor.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972, 279 p, 140 fig., format 210×140

Dezvoltată foarte mult în ultimele două decenii, analiza termică a devenit o metodă indispensabilă cercetătorilor în multe domenii: chimie, geologie, materiale de construcţii etc. Bazată pe modificările fizice şi chimice ale substanţelor solide cristaline, care au loc la încălzire la temperaturi diferite, metoda furnizează date calitative şi cantitative privind compoziţia compusului studiat şi dă în multe cazuri informaţii preţioase privind transformările de fază sau apariţia unor compuşi noi rezultaţi prin descompunerea substanţei iniţiale.

Cercetările prin analize termice se efectuează curent în unele laboratoare din ţară, numeroase articole publicate cu rezultatele obţinute confirmînd contribuţia cercetătorilor noştri. Lucrarea de faţă este prima carte apărută la noi cu privire la analizele termice şi constituie o asamblare reuşită a lucrărilor mai importante. Deşi profilată pe studiul mineralelor, cartea, care se ocupă de o metodă cu aplicaţii mult mai largi (aşa cum s-a arătat), serveşte pentru o documentare bună necesară celor ce aplică analizele termice în domenii mult diferite. Mai mult, autorul, care a lucrat intens la studiul mineralelor prin această metodă, prezintă în carte rezultate proprii pentru a elucida (acolo unde era cazul) divergenţele între datele prezentate de diferiţi cercetători. Unele rezultate proprii au o valoare deosebită nu numai în studiul mineralelor ci şi pentru cercetările a numeroşi produşi, subprodusi sau materii prime din industria chimică anorganică sau ramuri înrudite. Astfel, analizele termice privind oxizii şi hidroxizii aluminiului, silicei şi silicaţilor folosesc şi în studiul suporturilor catalitice, iar termogramele oxizilor, sulfurilor, clorurilor, sulfaţilor, carbonaţilor etc. sînt de maximă importanţă pentru unele tehnologii anorganice.

Primele capitole din carte au o valoare documentară preţioasă pentru toţi cei ce aplică metode termice de analiză sau se pregătesc în acest scop. Se prezintă multiple date teoretice privind toate metodele de analiză termică: analiza termică diferenţială, gravimetria termică şi gravimetria termică derivată.

Autorul analizează într-un capitol foarte dezvoltat, factorii experimentali ai metodelor termice. Se examinează rolul fiecărui factor subliniind condiţiile pentru executarea corectă a analizei şi erorile ce survin în cazul nerespectării acestora. Prin aceasta se evidenţiază modul în care se obţin curbe termice ce reflectă just desfăşurarea transformărilor chimice şi fizice ce au loc în probă.

Interpretarea curbelor termice este de o importanţă esenţială pentru utilizarea metodei analitice. Numeroase incursiuni teoretice şi relaţii matematice sînt folosite de autor pentru aprofundarea acestor aspecte; numai după aceasta se trece la interpretarea practică a curbelor în stabilirea datelor calitative şi cantitative. Reţine atenţia că autorul s-a ocupat de interpretarea cinetică a curbelor termice (subliniind avantajele faţă de metodele clasice izoterme), precum şi de interpretarea termodinamică a curbelor ATD pentru calculul entalpiei. Sînt de asemenea evidenţiate fenomenele fizice detectabile prin metode termice (topirea, cristalizarea, fierberea, polimorfismul, izomorfismul etc.), precum şi fenomene chimice — reacţii de disociere a soluţiilor solide, reacţii de combinare şi schimb în stare solidă, reacţii de reducere şi de oxidare. Analiştii şi cercetătorii, cît şi tehnologii din multe industrii chimice vor găsi în această carte un material util, care să servească pentru multiple lucrări în domeniile lor de activitate.

I. M. Hîncu

Acţiunea oxidant-reducătoare a azotatului de amoniu cu şi fără adaos de clorură de sodiu, asupra concentratului cupros

Într-o lucrare anterioară [1] s-au studiat reacţiile care pot avea loc la cald între sulfurile pure ale metalelor grele (Cu, Pb, Zn) şi azotatul de amoniu, precum şi reacţiile care se pot produce în cazul amestecului sulfură, azotat de amoniu şi clorură de sodiu.

S-au determinat, cu această ocazie, compuşii care se formează atît pe cale chimică, cît şi pe cale röntgenografică, entalpiile libere standart de formare, ordinul de reacţie x şi energia de activare E [2—4].

În lucrarea de faţă s-a urmărit acţiunea azotatului de amoniu, cu şi fără adaos de clorură de sodiu, asupra unui concentrat cupros în care din punct de vedere mineralogic predomină calcopirita, pirita şi cuarţul şi, foarte rar, blenda şi galena.

Concentratul a fost supus unei analize spectrale calitative şi semicantitative la un spectrograf U.V. 2 Carl Zeiss „Q. 24 cu generator ABR-3 Dauerbogen, placa Blau-Extrahart Orwo. Timpul de expunere a fost 205 optica: diafragma camerei 1 :1,5, fanta 2 mm, fanta diafragmei 5 mm şi s-au obţinut următoarele rezultate:

Deoarece la reacţiile care au loc în fază solidă, o importanţă deosebită o are gradul de măcinare, s-a urmărit modul cum acest factor influenţează reacţia. Pentru aceasta, au fost luate în consideraţie următoarele granulaţii (DIN 4188):

1. 0,2—0,16 mm
2. 0,16—0,125 mm
3. 0,125—0,10 mm
4. 0,10—0,09 mm
5. 0,09—0,08 mm

Pentru a se putea urmări la ce temperatură au loc transformările amestecurilor binare (concentrat cupros — azotat de amoniu), şi a celor ternare (concentrat — azotat de amoniu — clorură de sodiu) s-a executat ATD pe un dispozitiv imaginat de autori pe cantităţi de substanţă de aproximativ 0,1 g. Ca substanţă de referinţă s-a ales oxidul de aluminiu calcinat peste 1 250°C, iar temperatura s-a înregistrat pe un potenţiometru electronic Meci-Paris. S-au utilizat termocupluri PtRh 10%, etalonate.

Tabela 1

ANALIZA SPECTRALĂ CALITATIVĂ ŞI SEMICANTITATIVĂ

Si > 0,3	Al < 0,3	Fe ⩾ 0,1	Ca < 1	Mg ~ 0,03	K urme	Na urme	Ti urme	Mn <0,1 <0,01
B urme	As ≲ 0,1 > 0,3	Pb ≲ 1 > 0,1	Sn > 0,001	Cu ⩾ 1	Zn > 1	Ag > 0,001	Bi > 0,01	Sb > 0,03
			Cd > 0,03	In —				

Analiza spectrală a fost completată cu analiza chimică a concentratului, indicată în tabela 2:

Tabela 2

ANALIZA CHIMICĂ PROCENTUALĂ A CONCENTRATULUI DE CUPRU

SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	Na_2O	K_2O	MnO_2
2,43 P_2O_5 0,03	0,39 CO_2 0,35	0,04 H_2O 0,85	36,46 S 32,54	0,42 Cu 16,52	0,06 Zn 5,00	0,10 Pb 0,51	0,39

Deoarece în cazurile sulfurilor pure s-a lucrat cu cantităţi de substanţă în sistemul mol-mol, s-a căutat să se aplice acelaşi procedeu şi aici. Rezultatele au fost sub aşteptări, din cauză că pe lîngă sărurile de metale neferoase grele prezente în concentrat au mai reacţionat şi ceilalţi componenţi prezenţi. Din această cauză, s-a menţinut constantă cantitatea de concentrat căruia i s-a adăugat o cantitate de 1; 1,5; 2; 2,5; 3 ori mai mare în greutate de azotat de amoniu, iar în cazurile amestecurilor ternare şi de clorură de sodiu. S-au executat pentru fiecare amestec cîte cinci probe corespunzătoare celor cinci granulaţii de cercetat.

Pentru analiza produselor formate s-au luat în considerare lucrările lui Günther [5] modificate de noi [2].

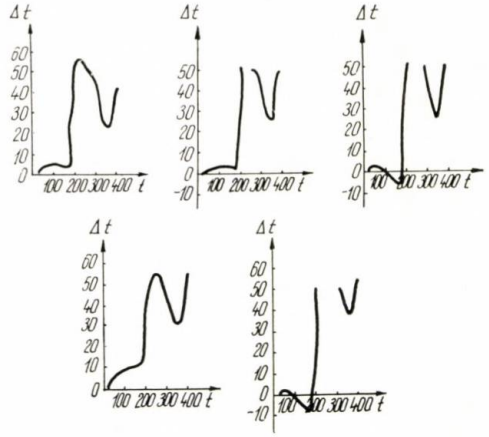


Fig. 1. Termogramele amestecurilor concentrate cupru-azotat de amoniu.

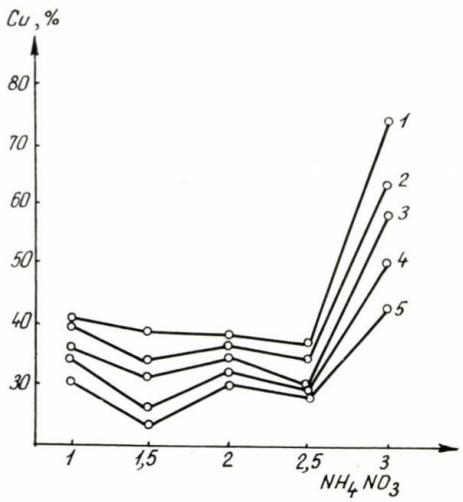


Fig. 2. Variația procentuală a conținutului de cupru din $CuSO_4$ format la 170°C, în funcție de oxidant și de granulație.

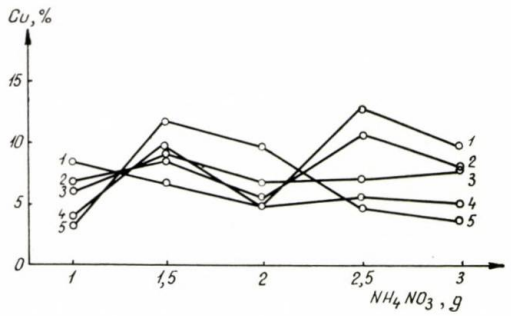


Fig. 3. Variația procentuală a conținutului de Cu din Cu_2O format la 170°C, în funcție de cantitatea de azotat de amoniu și de granulație.

Cinetica transformărilor chimice ale sistemului concentrat cupros-azotat de amoniu

Aspectul diferit al celor cinci termograme (fig. 1) se datorește variației cantității de Cu din concentrat, variația datorită fenomenului de segregație provocat de cernerea concentratului, precum și variației cantității de azotat de amoniu. Au fost luate în considerare temperaturile de 170 și 220°C indicate de termograme.

În figurile 2, 3, 4 și 5 este arătată grafic variația cantității de $CuSO_4$, Cu_2O, CuO și cupru metalic care s-au format la temperatura de 170°C, în funcție de cantitatea de azotat de amoniu și de granulație.

Deoarece, așa după cum s-a mai arătat termogramele au indicat o transformare a amestecului și la temperatura de 220°C, în vederea determinării cantitative a produselor formate, s-a procedat exact așa cum s-a arătat, cu deosebirea că probele au fost încălzite la temperatura de 220°C.

În figurile 6, 7, 8 și 9 se arată grafic variația cantităților de $CuSO_4$, Cu_2O, CuO și Cu metalic formate, la temperatura de 220°C, în funcție de cantitatea de azotat de amoniu și de granulația concentratului.

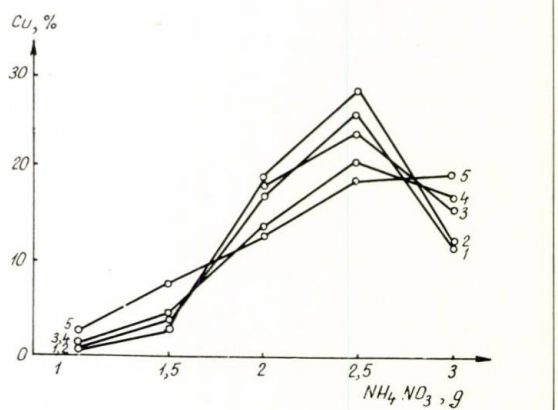


Fig. 4. Variația procentuală a conținutului de Cu din CuO, la 1700°C în funcție de cantitatea de azotat de amoniu și granulație.

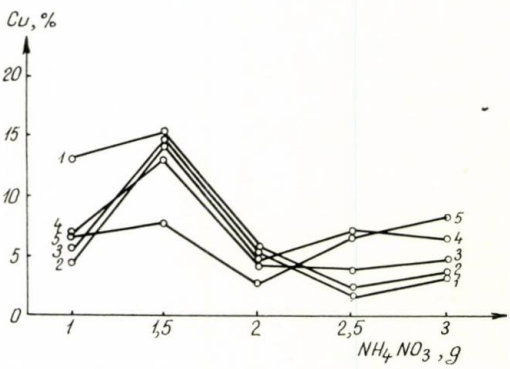


Fig. 5. Variația procentuală a conținutului de Cu metalic format la 170°C, în funcție de cantitatea de azotat de amoniu și granulație.

Cinetica transformărilor sistemului concentrat cupros — azotat de amoniu — clorură de sodiu

În figura 10 sînt redate termogramele amestecurilor concentrat cupros — azotat de amoniu — clorură de sodiu.

Din studiul ATD al amestecurilor se observă o inflexiune în jurul temperaturii de 170—200°C (mai aproape de 200°C, cu cît granulația concentratului este mai mare) și o altă inflexiune în domeniul exoterm, în jurul temperaturii de 280°C.

Rezultatele determinărilor produselor formate în jurul temperaturilor de 170—200°C au arătat că cea mai mare parte din calcopirita din concentrat nu a reacționat, și din această cauză s-a luat în considerare, pentru urmărirea gradului de transformare a calcopiritei, numai temperatura de 280°C.

Deoarece cel mai înalt grad de transformare a calcopiritei s-a obținut în cazul amestecului binar concentrat cupros-azotat de amoniu în raportul de 1 :3% gr în acest caz s-a menținut constantă această proporție și s-a mărit progresiv cantitatea de clorură de sodiu adăugată amestecului în raport de 1; 1,5; 2; 2,5; și 3% gr.

În figurile 11, 12, 13 și 14 se arată grafic variația cantităților de substanțe solide, Cu_2O, CuO și a Cu metalic formate la temperatura de 280°C, în funcție de cantitatea de clorură de sodiu adăugată și de granulație.

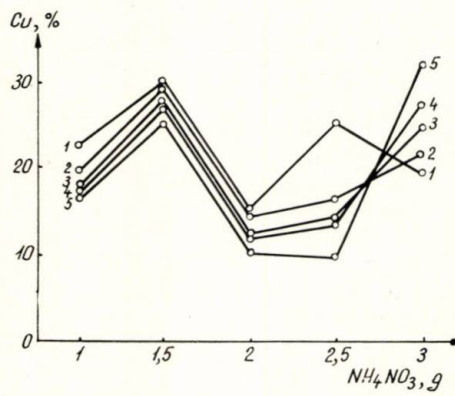


Fig. 6. Variația procentuală a conținutului de Cu din $CuSO_4$, la 220°C, în funcție de cantitatea de azotat de amoniu și de granulație.

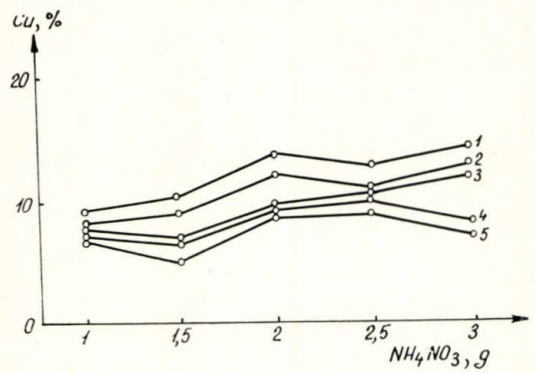


Fig. 7. Variația procentuală a conținutului de Cu din Cu_2O, la 220°C, în funcție de cantitatea de azotat de amoniu și de granulație.

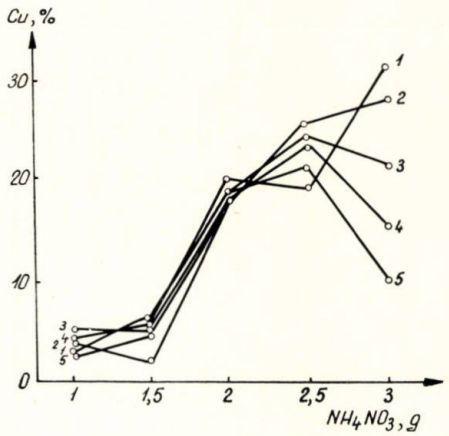


Fig. 8. Variația procentuală a conținutului de Cu din CuO, la 220°C, în funcție de cantitatea de azotat de amoniu și de granulație.

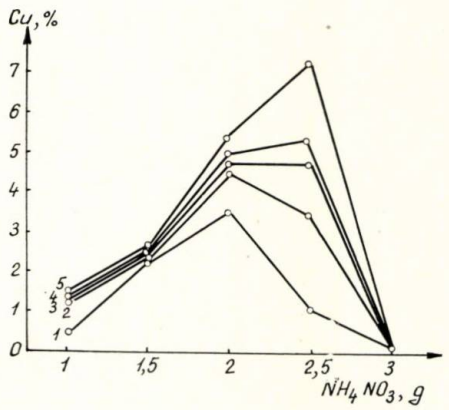


Fig. 9. Variația procentuală a conținutului de Cu metalic, la 220°C, în funcție de cantitatea de azotat de amoniu și de granulație.

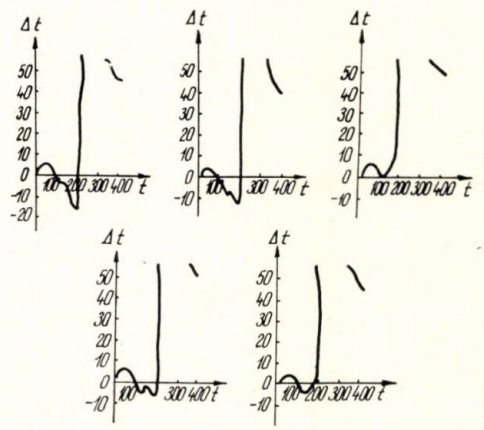


Fig. 10. Termogramele amestecurilor concentrat cupros-azotat de amoniu-clorură de sodiu.

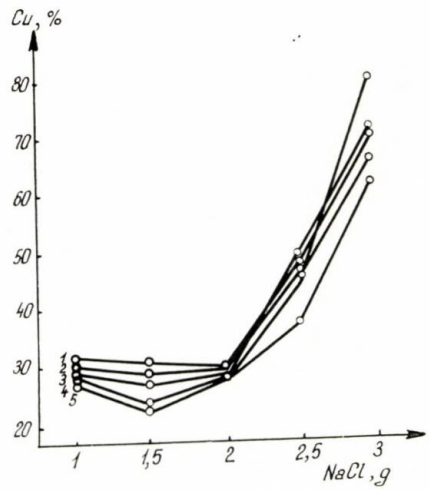


Fig. 11. Variaţia procentuală a conţinutului de Cu din substanţele solubile în apă, la 280°C, în funcţie de clorura de sodiu adăugată şi de granulaţie.

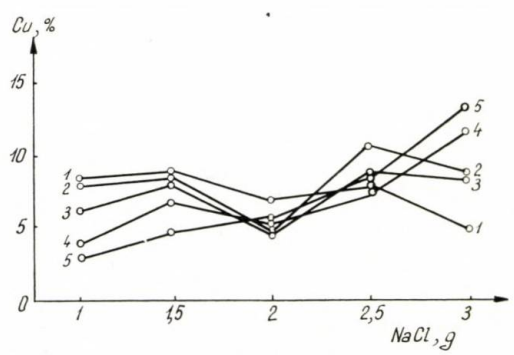


Fig. 12. Variaţia procentuală a conţinutului de Cu din Cu_2O, la 280°C, în funcţie de cantitatea de clorură de sodiu adăugată şi de granulaţie.

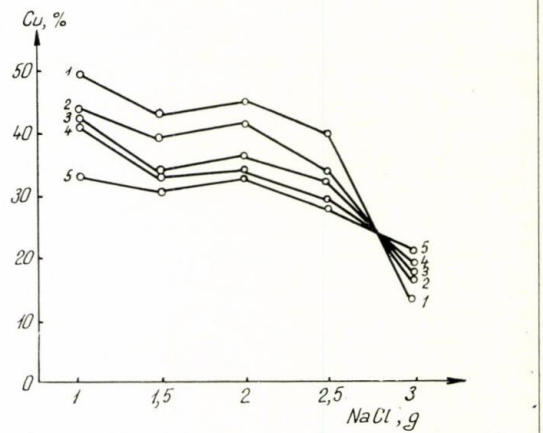


Fig. 13. Variaţia procentuală a conţinutului de Cu din CuO, la 280°C, în funcţie de cantitatea de clorură de sodiu adăugată şi de granulaţie.

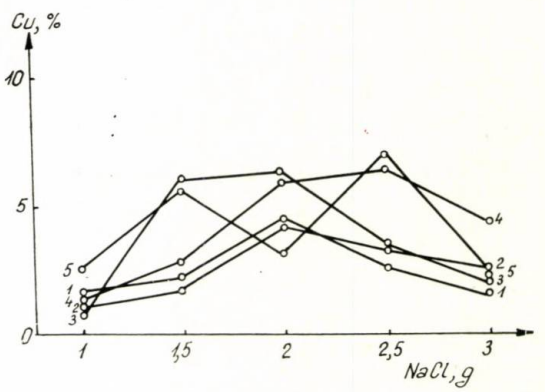


Fig. 14. Variaţia procentuală a conţinutului de Cu metalic format la 280°C, în funcţie de cantitatea de clorură de sodiu adăugată şi de granulaţie.

Concluzii

În cazul amestecului binar concentrat cupros — azotat de amoniu se constată următoarele:

Transformarea calcopiritei cu randamentul cel mai bun are loc la granulaţia cea mai mare, 0,16 mm, şi în cazul amestecului concentrat cupros — NH_4NO_3 1 :3% gr.

Cel mai mic grad de transformare a fost atins în cazul amestecului 1 :1% gr. şi pentru granulaţia de 0,08 mm.

Valoarea în procente a compuşilor formaţi la temperatura de 220°C nu diferă decît în mică măsură, faţă de cei obţinuţi la 170°C.

În cazul amestecului ternar, concentratul cupros — azotat de amoniu — clorură de sodiu, cel mai înalt grad de transformare a fost atins în cazul amestecului 1 :3 :3% gr. la granulaţia de 0,16 mm şi a fost de 99,21% valoare exprimată în cupru. Cel mai mic grad de transformare a fost obţinut în cazul amestecului 1 :3 :1,5, pentru granulaţia de 0,08 mm, şi a fost de 63,07%.

În cazul amestecului ternar 1 :3 :3 procentul de transformare în săruri solubile ($CuSO_4$, $CuCl_2$), exprimat în cupru, este de 80, 34, 4,43% pentru Cu_2O, 12,90% pentru CuO şi 1,54% pentru Cu. Produsele insolubile formate pot fi eluate cu apă amoniacală.

Bibliografie

1. Hîncu, I. Buletinul Institutului Politehnic Iaşi XVII (XXI) fasc. 3–4 p. 35–47, 1971.
2. Hîncu, I. Buletinul Institutului Politehnic Iaşi XVII (XXI) fasc. 3–4 p. 1–11, 1971.
3. Hîncu, I. – Golgoţiu, T. Buletinul Institutului Politehnic, Iaşi, XVIII (XXII) fasc. 1–2, p. 15–23, 1972.
4. Hîncu, I. Buletinul Institutului Politehnic Iaşi XVIII (XXII) fasc. 3–4.
5. Gunther, K. Zeit. f. Erzeberg u. Metal XIX Nr. 12, p. 614–620, 1966.

R. J. Wakeman

INGINERIA CHIMICĂ ÎN VIITOR*

Ultimii cincizeci de ani au fost martorii multor descoperiri şi invenţii în complexa sferă a ingineriei chimice. De pe acum, ingineria chimică acoperă un vast domeniu de probleme atît din activitatea de cercetare, cît şi din cea industrială.

Capacitatea de perfecţionare este caracteristica primordială a acestei profesii, a cărei menire este de a asigura supravieţuirea în condiţiile unei presiuni crescînde din partea mediului ambiant. Noţiunea de perfecţionare continuă nu este nicăieri atît de pregnantă ca în tehnicile dezvoltate de ingineria chimică în toate domeniile ei şi în industria creată de ea. Tipurile de probleme ce se vor pune în viitor inginerilor chimişti se vor îndepărta din ce în ce mai mult de definiţia tradiţională a ingineriei chimice, dar întotdeauna ele vor rămîne sub tutela uneia dintre numeroasele ramuri ale acestei specialităţi. Această profesiune va oferi multiple domenii de interese, dificil de încadrat prin limite înguste pe subiecte. Desigur, că vor fi necesare unele delimitări pe subiecte pentru cei ce vor dori să îmbrăţişeze această specialitate, dar aria de alegere în interiorul ingineriei chimice va fi întotdeauna cu mult mai mare. Este de la sine înţeles că această alegere va putea fi condiţionată şi de factori exogeni, căci ingineria şi industria chimică vor fi întotdeauna sensibile la cerinţele pe termen lung ale populaţiei, iar industria viitorului va trebui să ţină seamă cu mai multă atenţie de efectele ei asupra mediului ambiant şi asupra factorului uman. Inginerii chimişti vor accepta într-o măsură din ce în ce mai mare responsabilităţi într-o gamă vastă de discipline, menite să vină în întîmpinarea dezideratelor industriei şi a societăţii.

Prezentul articol încearcă să redea, pe scurt, factorii principali care ar putea influenţa cariera de inginer chimist pînă în anul 2000. Majoritatea acestor factori sînt cunoscuţi de pe acum sub aspectul lor izolat şi distinct, dar impactul lor în ansamblu şi elementele corelate urmează încă să fie identificate; sînt necesare cunoştinţe vaste pentru integrarea acestor factori într-un ansamblu unitar. Aceşti factori vor oferi inginerului chimist, ca persoană individuală sau colectivă, alternative de soluţionare a problemelor şi, în acest fel, prilejul de a decide căile ce trebuie urmate, pentru a da forma dorită viitorului, ştiind că luarea oricărei decizii presupune o cunoaştere exactă a fiecărei alternative şi a înţelesului ei adînc.

Mediul în viitor

Progresele realizate în ştiinţă şi tehnică au permis ca explozia demografică latentă în trecut să devină astăzi o realitate. În anul 2022, este posibil să apară un excedent de circa 20 000 000 de locuitori, ceea ce la prima vedere ar putea conduce la un viitor imposibil pentru specia umană, dat fiind că este de aşteptat ca această explozie să continue şi în cursul secolului al XX-lea. Omenirea a avut întotdeauna de luptat cu aparentele limitări din partea mediului înconjurător şi a trebuit să accepte ideea că nu va putea exista suficientă apă, suficientă hrană sau suficientă mînă de lucru calificată, care să garanteze ca sărăcia, bolile şi moartea să nu-şi revendice o cotă-parte însemnată din această specie. Pentru a-şi asigura supravieţuirea, omul a fost obligat să respingă poveţile deznădejdii şi să-şi însuşească încă din trecutul îndepărtat capacitatea de a depăşi majoritatea acelor limite pe care le voia depăşite. Omenirea trebuie să depună eforturi mai bine orientate, mai substanţiale şi mai susţinute, pentru a gospodări toate resursele în modul cel mai raţional posibil.

Carenţa de pămînt

Tehnica recuperării solurilor prin asanare va deveni primordială în majoritatea ţărilor suprapopulate ale globului, în vederea asigurării terenurilor necesare pentru construcţii şi agricultură. Scheme de acest tip pot deveni fezabile în cazul multora dintre platformele intercontinentale, în special al bazinelor maritime împrejmuite de două sau mai multe ţărmuri apropiate. Marea Nordului şi Marea Irlandei sînt bazine puţin adînci, iar asanarea lor poate aduce un plus de teren. În anul 2022, inginerii chimişti vor trebui să se ocupe de proiecte netradiţionale în meseria lor, dar la realizarea cărora ingineria chimică poate aduce o contribuţie importantă. Proiectarea şi execuţia digurilor şi canalelor de drenare vor ridica multiple probleme, printre care pregătirea solului pentru destinaţia sa de bază.

Asemenea obiective vor fi de termen lung şi vor necesita un înalt grad de iscusinţă tehnică, iar în anul 2022 vor mai fi încă în fază incipientă.

Alimentaţia

Pe măsura creşterii numărului de populaţie carenţa de proteine riscă să devină una din bolile cele mai grave ale omenirii.

Piscicultura ar putea contribui la rezolvarea problemelor în ţările care în prezent îşi satisfac necesarul de proteine din lapte şi carne. Cu toate că s-au depus anumite eforturi de cercetare şi dezvoltare în domeniul incubării şi creşterii diferitelor specii de peşti maritimi, piscicultura, ca activitate organizată, rămîne încă o problemă a viitorului. Tehnica pisciculturii este importantă şi sub aspectul că oceanul s-a dovedit a nu fi rezervorul inepuizabil de hrană, cum s-a crezut multă vreme. De curînd au fost efectuate cercetări asupra dezvoltării speciilor de peşti în bazine experimentale amplasate în efluenţii centralelor nucleare. Astăzi, în multe puncte ale globului, aceşti eflu-

* A Future for Chemical Engineers, The Chemical Engineer, 260 (1972), p. 140—143.

enți sînt deversați în mări la întîmplare, provocînd dezechilibre ale climatului natural. Acești efluenți pot fi valorificați pentru realizarea culturilor de specii subacvatice în condiții controlate. Se apreciază că, la ora actuală, centralele electrice din Marea Britanie evacuează o cantitate de apă caldă, suficientă pentru realizarea unei producții de pește care să acopere aproximativ o pătrime din necesarul intern. Este, deci, probabil și posibil ca piscicultura să devină una dintre industriile principale pe plan mondial și să contribuie direct sau indirect la crearea unui vast diapazon de profesiuni și specialități avînd la bază ingineria chimică. Tehnici din domeniul ingineriei chimice vor contribui la concepția și construcția bazinelor de pește, care vor cere un control riguros al temperaturii, calității și al regimului de curgerea apei. O piscicultură eficientă va cere organizarea și automatizarea producției de hrană, a distribuției acesteia și a curățirii bazinelor.

Este posibilă parcelarea unor mari suprafețe ale Mării Nordului sau ale Mării Irlandei și folosirea „lagunelor" astfel realizate pentru piscicultură. Scara la care s-ar putea pune în practică această tehnică este cu mult mai mare decît cea de valorificare a efluenților calzi.

Apa

Numărul crescînd al populației globului aduce după sine o creștere accentuată a cererii de apă purificată pînă la calitatea de consum. Apa reprezintă o resursă vitală pentru toate formele de viață, iar creșterea cererii în acest domeniu deschide porțile spre o nouă serie de specializări netradiționale în ingineria chimică. Procesele de desalinizare se aplică de pe acum în multe puncte ale globului, dar în anul 2022 aceste instalații vor deveni uzuale. Rîurile interioare, poluate în prezent de canalizările industriale și menajere, vor fi prevăzute cu instalații eficiente de purificare a apelor. Se apreciază că necesarul mondial de apă va crește pînă în 2022 de 16 ori, creînd probleme ce vor constitui o reală preocupare pentru inginerii chimiști. În același timp, vor deveni mai complexe și instalațiile de canalizare și de prelucrare a reziduurilor, în sensul unei automatizări mai avansate și al funcționării lor în regim continuu.

Aceasta înseamnă că și industria va fi obligată să folosească apele în mod mai eficient decît astăzi, sau poate că apa va deveni mult prea scumpă pentru a fi folosită ca agent de încălzire sau de răcire. Acolo unde va putea fi evitat consumul de apă, industria va fi secondată de instalații de purificare și bazine adecvate pentru decontaminarea apei.

Conservarea mediului

O dată cu desfășurarea procesului de rapidă industrializare și de creștere a numărului de locuitori cu o tendință din ce în ce mai pronunțată spre un nivel de trai ridicat, apar și efecte secundare ostile calității mediului înconjurător. Creșterea populației globului, a nivelului de prosperitate, progresele realizate în tehnologie, duc la o accentuare a poluării mediului natural, astfel încît este de așteptat ca în următoarele cinci decenii să fie atins punctul critic.

Este de dorit și este posibil ca controlul poluării aerului și al apei să devină o practică universală. Deși bioxidul de carbon reprezintă un element esențial pentru ciclul vital al multor forme de viață, el va fi evacuat în atmosferă într-o cantitate atît de mare, ca urmare a activității umane, încît este de așteptat ca el să se acumuleze treptat, creînd un strat permanent în jurul globului pămîntesc, care să conducă la modificarea condițiilor climatice. Prezența substanțelor străine în aer și apă nu se consideră semnificativă atîta vreme cît nu apar daune vizibile, iar astăzi, apar încă multe dificultăți inerente în stabilirea relațiilor cantitative între nivelul poluantului și gradul de vătămare pe care îl provoacă. Ca urmare, generalizările dogmatice cu privire la efectele dăunătoare ale poluării trebuie privite cu prudență, pînă cînd nu se va mai ajunge în faza în care ele vor fi întemeiate pe baze științifice, investigate cu atenție. Sistemul actual de gospodărire a deșeurilor este rudimentar, iar creionarea liniilor directoare în lupta contra poluării riscă să devină un exercițiu aleatoriu.

Controlul poluării, respectiv conservarea mediului, reprezintă un domeniu în care își găsesc aplicare multiple cunoștințe de inginerie chimică.

În viitor, inginerii chimiști vor trebui să se ocupe pe o scară mult mai largă de problema reducerii gradului de poluare și a gradului de propagare a daunelor provocate de această poluare. În cursul viitorilor cincizeci de ani vor fi depuse eforturi susținute în această direcție, iar inginerii chimiști, cu cunoștințele lor de specialitate, vor fi chemați să joace un rol important în găsirea soluțiilor optime în această problemă din ce în ce mai dificilă.

Nivelul de trai al omenirii este în continuă creștere și aceasta se reflectă prin extraordinara creștere a cererii de mijloace de producție și de bunuri de consum. Cu alte cuvinte, aceasta înseamnă că este necesar să fie proiectat și construit un număr crescînd de uzine. În ideea că „a preveni este mai ușor decît a remedia", problemele operaționale legate de mediu ale acestor noi uzine vor trebui optimizate încă din fazele de concepție, proiectare și realizare constructivă. Pentru a realiza acest deziderat va fi necesar ca cheltuielile de investiții să crească substanțial și vor fi necesare încă multe alte practici tehnologice pentru menținerea debitului de poluanți la nivelul minim posibil.

În jurul anului 2022 s-ar putea ca domeniile de angajare a inginerilor chimiști să se fi diversificat într-o măsură atît de mare, încît ei să se ocupe în mod activ cu schimbarea stării vremii, în sensul dorit de oameni, sau cu problemele tehnologice legate de construcția orașelor submarine, sau cu metodele de transport pe perne de fluid. Inginerii chimiști se vor ocupa cu siguranță de multe aspecte ale agriculturii și ale producției agricole, ale producției de energie nucleară, precum și de multe probleme ale industriei biochimice.

Mediul industrial al viitorului

Ultimii cincizeci de ani au fost martorii dezvoltării fără precedent a întreprinderilor industriale de mare capacitate, cu resurse și piețe de desfacere pe scară internațională. Este evident ca în următorii cincizeci de ani, pînă în anul 2022, asemenea întreprinderi, care vor crește de cîteva ori ca dimensiune

și se vor încadra în vaste complexe, își vor diversifica activitatea. Aceste vaste combinate industriale vor avea responsabilități majore față de populație, chiar și numai sub aspectul scării de activitate. În timp ce instalațiile vor beneficia de economii de fabricație de pe urma acestor dimensiuni, aceleași dimensiuni vor crea noi probleme pentru inginerii chimiști. Aceste probleme vor cuprinde toate fazele, începînd de la concepție, dimensionare și aplicare tehnologică și pînă la exploatarea și întreținerea industrială.

Controlul uzinal

Rolul automaticii și al instrumentației va crește și va conduce la dezvoltarea unor complexe industriale, în care gradul de automatizare va fi limitat, probabil, numai de cheltuielile de investiții pentru echipamentul necesar. Ca urmare, vor apărea modificări structurale în administrația și organizarea industrială, bazate, în primul rînd, pe dezvoltarea și progresul în sistemele de comunicație, în special, a celor de la nivelul cadrelor de conducere și de specialitate. Cu toate acestea, relațiile directe între oameni nu vor fi niciodată depășite, indiferent de progresele „mașinăriilor" electronice. Se poate imagina cu ușurință utilizarea băncilor de informații și de memorie electronică în scopul unui acces rapid și complet la toate informațiile necesare luării unei decizii, în special în cazul deciziilor de ordin tehnic.

Această creștere a gradului de automatizare și computerizare va avea două efecte profunde asupra manoperei necesare în fabricile de prelucrare. Vor apărea o scădere spectaculoasă a numărului de omore necesare menținerii unei economii naționale sănătoase și o cerere de noi ramuri de specialitate, precum și de noi tipuri de pregătire specială. În trecut, exploatarea uzinelor s-a bazat pe un număr mare de brațe de muncă necalificate și semicalificate. În viitor, vom asista la o diminuare rapidă a folosirii muncii necalificate. Dar o eliminare totală a elementului uman din exploatarea uzinelor este improbabilă, iar pregătirea operatorilor va trebui să progreseze în mod corespunzător, pentru a-i înzestra cu cunoștințele necesare pentru înțelegerea mai profundă a operațiilor din procesul pe care-l conduc.

Uzinele viitorului

Uzinele gigantice ale viitorului vor pune multe probleme, rezultate inerent din vastitatea și complexitatea lor. Pe măsură ce uzinele vor deveni mai mari, construcția și proiectarea lor va deveni inevitabil mai complicată. După intrarea în funcțiune a acestor uzine, fiecare utilaj va cere atît de puțină supraveghere din partea operatorului, încît acesta va avea timp să se ocupe de întreținerea utilajelor. Funcția operatorului va cuprinde, în primul rînd, pornirea, oprirea, intervenția în caz de accident, precum și întreținerea instalațiilor. Aceste uzine uriașe vor fi construite, conduse și întreținute de oameni, a căror viață va fi legată de ele și fără de care succesul uzinelor nu va fi posibil.

Vor apărea noi industrii pentru care decizia de amplasare și de alegere a tehnologiei nu se va putea baza pe experiența trecutului. Soluția optimă nu va putea fi găsită decît cu ajutorul cercetării. Deciziile se vor baza pe resursa cea mai importantă — cunoștințele de specialitate. Următorii cincizeci de ani vor fi martorii procesului de viabilizare a unor uzine inedite, iar cerințele schimbătoare ale industriei nu vor înceta niciodată să genereze alte probleme, pe care cercetarea va trebui să le rezolve.

În viitorii ani, evaluarea preliminară a proiectelor posibile va trebui să îmbrace forma unei mai riguroase analize a cauzelor și efectelor decît în prezent. Grupele de specialiști, cu formații de bază diferite, unite în colective de analiză, vor juca în mod cert rolul principal. Îndatoririle acestor colective vor consta în studii cuprinzătoare asupra proiectelor, lucrărilor pregătitoare, construcției și exploatării noilor uzine, cu un accent deosebit pe aspectele de tehnologie, mediu, investiție și administrație. Se știe că la ora actuală asemenea analize nu se fac decît în puține organizații, și chiar și acolo, mai mult într-o manieră elementară și neaprofundată. Studiile prezente nu sînt nici pe de parte suficiente, ele rezumîndu-se numai la aspectele economice. Ele nu privesc spre viitor în măsura în care ar trebui să o facă, de exemplu, în cazurile în care împrejurările ar putea să sufere de pe urma activității industriale. În analizarea noilor investiții industria tinde să privească potențialul noii instalații ca o problemă internă și nu măsoară daunele pe care întreprinderea dată le-ar putea provoca mediului natural. Rareori se iau în considerare și consecințele externe și pe termen lung. Inginerii chimiști vor trebui să fie participanți activi ai acestor colective de analiză, și, prin formația lor multilaterală, ei vor putea aduce multe informații prețioase în analiza de ansamblu a proiectelor propuse. Inginerii chimiști, cunosc efectele cumulative dăunătoare pe care le provoacă exploatarea industrială pe termen lung și este necesar să se exercite o presiune mai drastică pentru a elimina practicile necorespunzătoare din industrie. Industria minieră va întîmpina dificultăți deosebite în legătură cu problema protecției mediului înconjurător, avînd în vedere că ea se ocupă în majoritatea cazurilor cu extracția unor resurse naturale nerecondiționabile. Cererile mereu crescînde și tehnologiile în dezvoltare conduc la extracția unor cantități din ce în ce mai mari de asemenea materiale, la viteze de extracție din ce în ce mai mari. Acest lucru nu face decît să întărească afirmația, că este necesar să se acorde mai multă atenție impactului și înrîuririi acestor industrii asupra mediului ambiant și asupra sistemelor ecologice.

Minereurile și substanțele de înlocuire

Vor exista carențe serioase în domeniul metalelor tradiționale în uzul industrial. Materialele plastice armate de diferite tipuri vor deveni înlocuitori pentru multe dintre metalele folosite în industria chimică. O dată cu dezvoltarea materialelor sintetice, rezistente la temperaturi și presiuni externe, inginerii chimiști vor trebui să conceapă multe subansambluri de utilaje din materiale plastice și oțel. În cursul următorilor cincizeci de ani o proporție din ce în ce mai însemnată de materii prime va proveni din fundul mărilor, în special sub formă de hidrocarburi și minereuri. De altfel, rezervele de gaze naturale de pe fundul

mărilor sînt deja în exploatare, iar extinderea extracției de petrol de pe platformele intercontinentale poate fi prevăzută cu un înalt grad de certitudine. Exploatarea zăcămintelor relativ bogate, cum sînt cele de mangan și aluminiu din Oceanul Pacific, va deveni o activitate viabilă. Calitatea superioară a minereurilor din aceste zăcăminte poate să le transforme în final în principala sursă de materii prime pentru industrie.

În tendința de a ajunge la un nivel de trai mai ridicat, omenirea va exercita o presiune continuă asupra industriei chimice, care va trebui să extindă în viitor producția materialelor sintetice. Prețul produselor naturale va continua să crească și vor fi înlocuite prin produse sintetice, mai ieftine. Nu numai această tendință va trebui să se reflecte în producția de materiale plastice și fibre sintetice, ci și cerințele tehnologiilor de prelucrare a deșeurilor și tehnologiilor alimentare.

Sistemul de asigurare cu alimente trebuie să devină obligat mai complex, iar metodele de prelucrare, manipulare și depozitare mai rafinate.

Vor fi necesare vaste investigații, legate de valorificarea economică a materialelor considerate astăzi deșeuri, pentru a asigura alte materii prime în completarea resurselor naturale. Aceasta se constată de pe acum pe o scară restrînsă în domeniul extracției miniere și la o scară și mai redusă în revalorificarea materialelor celulozice. Este de la sine înțeles că se va creea astfel, în viitorii ani, un vast domeniu de activitate pentru inginerii chimiști în tehnologiile de fabricare a alimentelor și de prelucrare a deșeurilor.

Procesul de învățămînt în viitor

În următorii ani întreg potențialul educațional al omului, cît de tînăr, va trebui să fie dezvoltat în continuare atît sub aspect economic, cît și social. O dată cu reducerea considerabilă a orelor de muncă pe săptămîna de lucru și cu perfecționările continue pe care le va aduce știința și tehnologia, va fi necesar să se ia în considerare un sistem de educație permanentă și de pregătire profesională continuă, cu scopul de a menține oamenii la un nivel optim de performanță intelectuală de-a lungul întregii cariere active.

Pregătirea inițială a inginerilor chimiști va trebui să le asigure cunoștințele necesare pentru activitatea de conducere în industrie și este de dorit ca procesul lor de pregătire să fie continuu. Industria trebuie să învețe cum să folosească eficient și efectiv inginerii chimiști diplomați și trebuie să-și definească cu precizie cerințele pentru ca profilul de învățămînt al inginerilor de exploatare să fie adaptat în consecință. Cercetarea pur academică a unor teme de inginerie chimică va continua să dețină o poziție importantă, dar cercetarea va fi legată mai strîns de cerințele industriei. Strîngerea legăturilor între inginerii chimiști din învățămîntul superior și cei din industrie este de primă importanță, iar frontierele nete ce există între cercetarea universitară și cea industrială trebuie desființate. Realitățile cer ca activitatea de cercetare și de dezvoltare să fie concentrată în centre specializate, în care pregătirea profesională și activitatea de cercetare să fie îmbinate cu dezvoltarea industrială și rezolvarea problemelor industriei. Inginerii chimiști vor trebui să recunoască cercetarea ca profesie de bază și să încurajeze industria chimică să-și concentreze resursele pentru cercetare și dezvoltare în centrele specializate. În aceste centre cercetarea universitară și cea industrială vor continua să joace un rol propriu. Cercetarea universitară de termen lung și cu aspecte mai fundamentale și cercetarea industrială de termen scurt vor putea fi corelate la un centru de informații, evitîndu-se astfel o muncă inutilă în dublu. Acest lucru poate fi perfect fazabil în contextul apariției marilor „blocuri industriale" amintite. Scopul final al acestor măsuri este de a permite ca alegerea corectă a proiectelor de cercetare și execuția lucrărilor de cercetare să se facă pe calea cea mai eficientă de către inginerii dotați cu maximă putere de creație. Dezvoltarea noilor idei trebuie accelerată, iar industria trebuie să devină mai binevoitoare de a introduce noile idei în practică. Toate aceste schimbări vor cere ingineri chimiști cercetători de profesie, cu o bună tehnică a conducerii, cu simț economic cu cunoștințe de control bugetar și de folosire a serviciilor de cercetare operațională și de calcul, dotați cu capacitatea de definire a unor obiective concrete pentru programele de cercetare individuală. Proiectele de cercetare ale viitorului vor trebui să beneficieze de tehnici moderne, iar valoarea fiecărui proiect va trebui să fie analizată cu multă atenție.

Fără îndoială, rolul cercetării în procesul decizional se va extinde și în continuare în sensul promovării analizei premiselor de bază și a ideilor personale. Deciziile se vor baza astfel pe evidențe faptice și nu pe vagi intuiții. Avînd în vedere că numărul industriilor cu manoperă mare va descrește și se va acorda prioritate unei mîini de lucru redus ca număr, dar de calificare superioară, instituțiile superioare de învățămînt vor trebui orientate spre asigurarea necesarului de mînă de lucru pentru viitor. S-a menționat că conducerea unei întreprinderi tehnice complexe este perfect practicabilă la o scară mare și acest lucru va trebui realizat la o scară și mai mare în viitor. În consecință, este de dorit să fie ridicate la un nivel corespunzător calitățile de conducători și responsabilitățile sociale ale inginerilor chimiști derivate din activitatea tehnologică și este necesar ca funcțiile instituțiilor de învățămînt să fie adaptate acestui scop.

Concluzii

În anul 2022 istoria va arăta cît de prudente au fost previziunile expuse aici și cît a fost de subestimat impactul factorilor de influență asupra ingineriei chimice. Indiferent de aceasta, luînd decizii corecte astăzi, viitorul inginerului chimist poate fi modelat astfel, încît să corespundă dorințelor celor din această specialitate în cadrul limitelor impuse de dinamica cerințelor industriei și societății. Multe ramuri industriale vor dispare de la sine în momentul epuizării resurselor naturale de care depind astăzi, și multe altele vor fi chemate să-și reanalizeze consecințele pe termen lung ale activității lor. Inginerii chimiști vor fi chemați să joace un rol de mare importanță și influență de-a lungul etapelor de dezvoltare a industriei anului 2022.

✧ ✧ ✧ ✧

Oct. Floarea şi Gh. Popa

Cu privire la funcţia de distribuţie a suprafeţei de transfer la formarea şi retragerea unei picături

Studiul mecanismului transferului de masă de la picături individuale prezintă o importanţă deosebită pentru ingineria chimică, rezultatele teoretice şi practice obţinute putînd fi extinse la ansambluri de picături, caz real întîlnit în multe operaţii unitare din industria chimică (extracţie, absorbţie, uscare).

În literatura de specialitate sînt cunoscute relativ multe lucrări [1—22] care abordează diferite aspecte ale problemei, pe baza unor modele care, datorită simplificărilor introduse, nu au permis întotdeauna obţinerea unor rezultate mulţumitoare, în special în ceea ce priveşte definirea parametrilor de intensificare a transferului de masă.

Pentru studiul mecanismului transferului de masă de la unităţi individuale de volum s-au folosit, mai ales, metode geometrice, cum ar fi: modelul creşterii suprafeţei prin întindere [13—15] sau prin adaos de elemente noi, fără considerarea înnoirii suprafeţei [11, 12, 16]; lucrări mai recente [23—26] pleacă de la modele mai apropiate de realitate, prin considerarea factorilor hidrodinamici, atît pentru mecanismul de transport, cît şi pentru cel de formare a suprafeţei de transfer.

În lucrarea de faţă se pleacă de la premisa că modelul propus în articolul [24] poate fi dezvoltat prin considerarea unui mecanism de înnoire de natură hidrodinamică.

Deoarece noile elemente de suprafaţă apar la interfaţă în tot timpul formării sau retragerii picăturii, vîrstele lor sînt diferite. Intensitatea transferului de masă, depinzînd de vîrsta elementelor într-un mod oarecare, va diferi de la un element la altul, în funcţie de vîrstele lor. Fluxul total de substanţă prin interfaţă, la o anumită vîrstă a picăturii, va fi dat de suma fluxurilor prin suprafeţe de elemente, de vîrste cuprinse într-un interval oarecare, definit, de timp.

În ipoteza existenţei unei funcţii de distribuţie a elementelor de suprafaţă pe vîrste, această sumă capătă o formă integrală de tip Dackwerts [17]:

$$N(\theta) = \int_{\tau=0}^{\tau=\theta} K(\tau) \cdot f(\theta, \tau) \cdot \Delta C . d\tau; \qquad (1)$$

unde:

$N(\theta)$ este fluxul de substanţă transferată prin suprafaţa picăturii la o vîrstă θ a picăturii;

$K(\tau)$ — coeficientul momentan de transfer de masă prin suprafaţa de vîrstă τ;

$f(\theta, \tau)$ — funcţia de distribuţie a elementelor de suprafaţă pe vîrste, la vîrsta θ a picăturii;

ΔC — forţa motrice a procesului.

Din ecuaţia (1) se observă că, pe lîngă coeficientul momentan de transfer, o mare importanţă pentru valoarea fluxului $N(\theta)$ o prezintă funcţia de distribuţie, $f(\theta, \tau)$. Lucrarea de faţă îşi propune explicitarea acestei funcţii pentru perioadele de formare şi retragere a unei picături.

1. Determinarea funcţiei de distribuţie pentru perioada de formare

Se pleacă de la următoarele ipoteze de lucru:

a. Elementele proaspete apar pe suprafaţă atît datorită creşterii geometrice a picăturii, cît şi înnoirii întîmplătoare de tip Danckwerts.

b. Elementele de suprafaţă dispar numai datorită înnoiririi Danckwerts.

c. Frecvenţa de înnoire, s, în sensul postulatului lui Danckwerts, este independentă de vîrsta elementelor în cauză şi de vîrsta picăturii.

d. Elementele de suprafaţă care la vîrsta θ a picăturii au vîrstele cuprinse în intervalul $(\tau, \tau + d\tau)$ sînt cele rămase din elementele apărute pe suprafaţă la vîrsta $\theta - \tau$ a picăturii, în intervalul $d\tau$ de timp.

Conform ipotezelor de lucru admise, suprafaţa nouă apărută la o vîrstă $(\theta - \tau)$ a picăturii se obţine prin însumarea elementelor noi care apar, conform celor două mecanisme propuse:

— suprafaţa δS_1 a elementelor apărute în intervalul $d\tau$ datorită creşterii geometrice a picăturii, dată de relaţia:

$$\delta S_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau} \cdot d\tau; \qquad (2)$$

— suprafaţa δS_2 a elementelor apărute în acelaşi interval $d\tau$, datorită înnoirii de tip Danckwerts, dată de relaţia:

$$\delta S_2 = s \cdot S(\theta - \tau) \cdot d\tau, \qquad (3)$$

unde s reprezintă frecvenţa de înnoire.

Prin însumarea relaţiilor (2) şi (3) se obţine valoarea totală a suprafeţei δS apărută, în intervalul $d\tau$, la vîrsta $(\theta - \tau)$ a picăturii:

$$\delta S = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau} + s \cdot S(\theta - \tau)\right] \cdot d\tau; \qquad (4)$$

Elementele care compun suprafaţa δS au în continuare o evoluţie de îmbătrînire şi dispariţie, astfel

încît suprafața elementelor rămase după un timp t de la apariția lor va fi reprezentată printr-o funcție $F(t)$. Ținînd seamă că la vîrsta $(\theta - \tau)$ a picăturii, $t = 0$, pentru vîrsta θ, $t = \tau$.

Cu aceste considerații pentru $t = 0$ (momentul apariției elementelor) este evidentă relația:

$$F(0) = \delta S \tag{5}$$

În ceea ce privește situația la sfîrșitul intervalului, $(t = \tau)$, funcția $F(t)$, reprezentînd suprafața elementelor cu vîrste cuprinse în intervalul $(\tau, \tau + d\tau)$ la vîrsta θ a picăturii, va avea valoarea:

$$F(t)_{t=\tau} = f(\theta, \tau) \cdot d\tau, \tag{6}$$

unde $f(\theta, \tau)$ este însăși funcția de distribuție căutată.

Dar pentru a cunoaște valoarea $F(\tau)$ trebuie cunoscută funcția $F(t)$.

Observînd că singura cauză a dispariției elementelor este înnoirea de tip Danckwerts, se obține, folosind ipoteza (*b*), viteza de variație a funcției $F(t)$:

$$\frac{dF(t)}{dt} = -s \cdot F(t) \tag{7}$$

relație care, integrată între limitele $t = 0$ și $t = \tau$ și aranjată corespunzător, ia forma:

$$F(\tau) = F(0) \cdot e^{-s \cdot \tau} \tag{8}$$

Introducînd în (8) relațiile (5) și (6) se obține, pentru funcția de distribuție, expresia:

$$f(\theta, \tau) = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{\theta - \tau} + s \cdot S(\theta - \tau) \right] \cdot e^{-s \cdot \tau} \tag{9}$$

Se observă că, dacă suprafața nu variază geometric în timp $[S(\theta - \tau) = S(\theta) = S]$, atunci, notînd $f(\tau)/S = \psi(\tau)$, ecuația (9) devine:

$$\psi(\tau) = s \cdot e^{-s \cdot \tau} \tag{10}$$

care reprezintă chiar funcția de distribuție Danckwerts.

2. Determinarea funcției de distribuție pentru perioada de retragere

Mecanismul transferului de masă în perioada de retragere prezintă dificultăți mai mari de abordare, atît experimentale, cît și teoretice, fapt ce explică numărul relativ mic de lucrări din literatura de specialitate. Deosebit de interesante sînt lucrările lui Sawistowski și Goltz [16] și Heertjes [11].

În lucrarea de față se pleacă de la următoarele ipoteze de lucru.

a. Elementele de suprafață se schimbă datorită înnoirii de tip Danckwerts și scăderii geometrice a picăturii.

b. Elementele noi apar numai datorită înnoirii de tip Danckwerts.

c. Probabilitatea de dispariție a elementelor, prin mecanism de înnoire, nu depinde nici de vîrsta elementelor, nici de vîrsta picăturii.

d. Probabilitatea de dispariție a elementelor datorită scăderii geometrice a picăturii este aceeași pentru toate elementele de pe picătură.

La o anumită vîrstă θ a picăturii aflată în retragere, suprafața de transfer este alcătuită din două clase de elemente: elemente care au apărut în perioada de formare și elemente care au apărut în această perioadă.

Deoarece condițiile-limită pentru cele două clase de elemente sînt diferite, funcțiile de distribuție se vor deduce separat.

Pentru elementele apărute în perioada de retragere

Suprafața δS nou apărută la vîrsta $(\theta - \tau)$ a picăturii, într-un interval $d\tau$ de timp, numai prin mecanism de înnoire, se deduce din relația:

$$\delta S = s \, . \, S(\theta - \tau) \cdot d\tau \tag{11}$$

Cum s-a arătat la deducerea funcției de distribuție pentru perioada de formare, suprafața elementelor rămasă din suprafața δS, după un timp t de la apariția lor, va fi exprimată printr-o funcție $F(t)$ care, pentru limitele intervalului $(t = 0$ și $t = \tau)$, ia formele:

$$F(0) = \delta S \text{ și } F(t)_{t=\tau} = f(\theta, \tau) \cdot d\tau, \tag{12}$$

$f(\theta, \tau)$ reprezentînd funcția de distribuție pentru clasa elementelor apărute în perioada de retragere.

În concordanță cu ipotezele de lucru acceptate — dispariția elementelor de suprafață se datorește atît înnoirii, cît și variației geometrice — se obține pentru fiecare mecanism în parte variația în timp a funcției $F(t)$:

— prin mecanism de înnoire:

$$\left(\frac{d\,F(t)}{dt} \right)_i = -s \, . \, F(t), \tag{13}$$

— prin mecanism geometric:

$$\left(\frac{d\,F(t)}{dt} \right)_g = -p \, . \, F(t). \tag{14}$$

Factorul p din relația (14) reprezintă probabilitatea de dispariție a elementelor prin mecanism geometric, definit cantitativ de relația:

$$p = -\frac{1}{S(\theta)} \cdot \frac{\partial S}{\partial \theta} \tag{15}$$

Însumînd relațiile (13) și (14) se obține variația globală, în timp, a funcției $F(t)$:

$$\frac{d\,F(t)}{dt} = \left[\frac{1}{S(\theta)} \cdot \frac{\partial S}{\partial \theta} - s \right] \cdot F(t), \tag{16}$$

sau, deoarece $dt = d\theta$ (elementele îmbătrînesc în același timp cu picătura), relația (16) ia forma:

$$\frac{d \ln F(t)}{dt} = \frac{d \ln S}{dt} - s, \tag{17}$$

sau, mai bine:

$$d \ln F(t) = d \ln S(\theta) - s \, dt \tag{18}$$

Prin integrarea relației (18) între limitele: $t = 0$ și $t = \tau$, și respectiv $\theta = \theta - \tau$ și θ, se obține:

$$\ln \frac{F(\tau)}{F(0)} = \ln \frac{S(\theta)}{S(\theta - \tau)} - s \cdot \tau; \tag{19}$$

sau, aranjată sub forma:

$$\ln [F(\tau) \cdot S(\theta - \tau)/F(0) \cdot S(\theta)] = -s \cdot \tau \qquad (20)$$

Introducînd în (20) relaţiile (11) şi (12) se obţine funcţia de distribuţie căutată:

$$f(\theta, \tau) = s \cdot S(\theta) \cdot e^{-s \cdot \tau} \qquad (21)$$

Pentru elementele apărute în perioada de formare

Se urmăresc elementele apărute pe picătură la vîrsta $(\theta - \tau)$, prin aceeaşi funcţie $F(t)$. Pînă la sfîrşitul formării funcţia $F(t)$ ascultă de legea de variaţie stabilită pentru perioada de formare, definită de relaţia (7):

$$\frac{\mathrm{d}F(t)}{\mathrm{d}t} = -s\,F(t) \qquad (22)$$

Limitele de integrare se deduc după o analiză * a situaţiei şi sînt:

$$t = 0;\ t = \tau + \theta_F - \theta, \qquad (23)$$

unde θ_F este timpul de formare a picăturii.

Sistemul de condiţii este, formal, similar celui din perioada de formare:

$$\left.\begin{aligned} F(0) &= \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau} + s \cdot S(\theta - \tau)\right] \cdot \mathrm{d}\tau \\ F(\tau + \theta_F - \theta) &= f(\theta, \tau + \theta_F - \theta) \cdot \mathrm{d}\tau \end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

Integrînd ecuaţia (22) între limitele considerate în (23), se obţine:

$$F(\tau + \theta_F - \theta) = F(0) \cdot e^{-s(\tau + \theta_F - \theta)} \qquad (25)$$

În continuarea evoluţiei picăturii, funcţia ascultă şi de legea stabilită pentru elementele apărute în perioada de retragere, dată de relaţia (16). Stabilind limitele intervalului,

$$t_i = \tau + \theta_F - \theta;\ t_f = \tau,$$

rezultă sistemul de condiţii-limită:

$$\left.\begin{aligned} F(t_i) &= F(\tau + \theta_F - \theta) \\ F(t_f) &= f(\theta, \tau) \cdot \mathrm{d}\tau. \end{aligned}\right\} \qquad (26)$$

Integrînd relaţia (16) între limitele stabilite se obţine:

$$\ln \frac{F(t_f)}{F(t_i)} \cdot \frac{S(\theta_F)}{S(\theta)} = -s(t_f - t_i) = -s \cdot (\theta - \theta_F) \qquad (27)$$

sau, mai bine sub forma:

$$F(t_f) = \frac{S(\theta)}{S(\theta_F)} \cdot F(t_i) \cdot e^{-s(\theta - \theta_F)} \qquad (28)$$

Relaţia (28) împreună cu sistemele de condiţii (24) şi (26) conduce la forma finală a funcţiei de distribuţie, pentru elementele din această clasă:

$$f(\theta, \tau) = \frac{S(\theta)}{S(\theta_F)} \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau} + s \cdot S(\theta - \tau)\right] \cdot e^{-s \cdot \tau} \qquad (29)$$

* Deoarece t reprezintă timpul scurs de la apariţia elementelor considerate, în concordanţă cu ipotezele de lucru acceptate, rezultă: $t = 0$ pentru vîrsta $\theta - \tau$ a picăturii şi $t = \theta_F - (\theta - \tau)$ la vîrsta θ_F.

Deci, sintetizînd pentru perioada de retragere, funcţia de distribuţie este dată, pentru cele două clase de elemente, de relaţiile:

$$f(\theta, \tau) = s \cdot S(\theta) \cdot e^{-s \cdot \tau};\ \tau \in [\theta, \theta - \theta_F] \qquad (30)$$

$$f(\theta, \tau) = \frac{S(\theta)}{S(\theta_F)} \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau} + s \cdot S(\theta - \tau)\right] \cdot e^{-s \cdot \tau};\ \tau \geqslant \theta - \theta_F, \qquad (31)$$

Se observă că, neglijînd mecanismul de înnoire ($s = 0$), cînd picătura se formează încet într-un mediu staţionar, funcţia de distribuţie devine unică şi are forma:

$$f(\theta, \tau) = \frac{S(\theta)}{S(\theta_F)} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau};\ \tau \geqslant \theta - \theta_F, \qquad (32)$$

relaţie stabilită în lucrarea (24).

Concluzii

1. Pentru obţinerea funcţiei de distribuţie, pe vîrste, a suprafeţei de transfer la formarea şi retragerea unei picături, s-a considerat un model bazat atît pe consideraţii geometrice, cît şi hidrodinamice.

2. Pentru perioada de formare s-a obţinut o funcţie unică de distribuţie cuprinzînd ambele mecanisme de învoire.

3. Pentru perioada de retragere, forma funcţiei de distribuţie depinde de perioada de apariţie a elementelor de suprafaţă considerate.

Eibliografie

1. Frössling, N. Gerlands Beitr. Geophis., **52**, 1938, p. 160.
2. Rantz, W. E., Marchall, W. R. jr. Chem. Eng. Progr., **48**, 1952, p. 173.
3. Whitman, W. G., Lang, L. şi Wang, H. W. Ind. Eng. Chem. **18**, 1926, p. 363.
4. Sherwood, T. E., Evans, J. E. şi Longcor., J. Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., **35**, 1939, p. 597.
5. Licht, W. şi Conwai, J. B. Ind. Eng. Chem., **42**, 1959, p. 181.
6. West, F. R., Robinson, P. A., Morganthaler, A. C., Beck, T. T. şi Mc-Gregor, D. K. Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 234.
7. Coulson, J. M. şi Skinner, S. I. Chem. Eng. Sci., **1**, 1952, p. 197.
8. Licht, W. şi Panssing, W. R. Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 1 885.
9. Dixon, B. E. şi Russell, A. W. J. Soc. Chem. Ind. **69**, 1950, p. 284.
10. Groothnis, H. şi Kramers, H. Chem. Eng. Sci. **4**, 1955, p. 17.
11. Heertjes, P. M., şi De Luc, L. M. Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 755.
12. Heertjes, P. M. şi Holwe, W. A. Chem. Eng. Sci., **3**, 1954, p. 122.
13. Ilcovic, D. Calc. Czech. Chem. Comum., **6**, 1934, p. 498.
14. Mc. Gillory şi Rideal. Rech. Trav. Chim., **56**, 1937, p. 1 013.
15. Baird, M. I. H. Chem., Eng. Sci., **9**, 1959, p. 267.
16. Sawistowski, H. şi Goltz, G. E. Trans. Instn. Chem. Eng. **41**, 1963, p. 174.
17. Danckwerts, P. V. Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 1 460.
18. Geddes, R. L. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **42**, 1946.
19. Braunstein, B. J. şi Jelezniak, A. S. Jurn. prikl. him., **38**, 1965, p. 694.
20. Rozen, A. M. şi Bezzubova, A. U. Teoreticeskie asnovi himiceskoi tehnologii II, **6**, 1968, p. 851.
21. Bratu, Em., Demian, A., Floarea, O. şi Mihail, R. Revista de chimie **18**, nr. 8, 1968, pag. 423.
22. Bratu, Em., Tudose, R. Z., Lungu, M. 39 Congres Internaţional de chimie, I, Bucureşti, 1, 1971.
23. Muntean, O., Dimian, Al. şi Hristescu, E. Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, p. 1 957.
24. Floarea, O. şi Popa, Gh. Revista de chimie, **22**, nr. 2, 1971, p. 75.
25. Rukenstein, E. Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 4.
26. Rukenstein, E. Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p. 131.

RECENZII ✧ ✧ ✧ ✧

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Niob, Teil B3, Verbindungen *(Manualul lui Gmelins de chimie anorganică*, ed. a 8-a, Niobul, partea 3 B, Combinații), Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstrasse — 1972, XXII + 330 p. format 250×175 mm, incluzînd 205 fig.

Partea B3 referitoare la niobiu, element care în sistemul lui Gmelins poartă numărul 49, este rezervată unor combinații ale niobiului, și anume oxoniobaților. Sînt prezentate 21 de sisteme ale niobului cu alte elemente.

După sistemul niobiu-beriliu-oxigen tratat foarte pe scurt, se trece la sistemul: niobiu-magneziu-oxigen (Nb_2O_5—MgO, oxizi, hidrați, peroxoniobat de magneziu, oxoniobați de magneziu cu alte metale) și sistemul niobiu-calciu-oxigen (Nb_2O_5—CaO, oxizi, hidrați, peroxoniobat de calciu, oxoniobați de calciu cu alte metale). După un plan similar sînt prezentate apoi sistemele: niobiu-stronțiu-oxigen și niobiu-bariu-oxigen, în cadrul acestuia din urmă dîndu-se mare dezvoltare prezentării oxoniobaților de bariu cu alte metale (Sb, Bi, Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr). Mai pe scurt sînt prezentate sistemele: niobiu-zinc-oxigen, niobiu-cadmiu-oxigen, niobiu-mercur-oxigen, niobiu-aluminiu-oxigen, niobiu-galiu-oxigen, niobiu-indiu-oxigen, niobiu-taliu-oxigen, niobiu-pămînturi rare-oxigen. Sistemului următor, niobiu-titanoxigen, i s-a dat o dezvoltare mai mare, datorită numeroșilor oxoniobați de titan cu alte metale (Bi, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, pămînturi rare). Sistemele prezentate în continuare se referă la: niobiu-zirconiu-oxigen, niobiu-hafniu-oxigen, niobiu-toriu-oxigen, niobiu-germaniu-oxigen, niobiu-staniu-oxigen. Cel mai pe larg prezentat este sistemul niobiu-plumb-oxigen, el cuprinzînd un număr foarte mare de oxoniobați de plumb cu diferite metale (Sb, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Al, Ga, In, pămînturi rare, Ti, Zr, Hf, Sn). Cu sistemul niobiu-vanadiu-oxigen se încheie partea B3 referitoare la niobiu.

Redactarea materialului este similară celei din alte volume ale enciclopediei lui Gmelins: un bogat material descriptiv, concis prezentat, completat cu numeroase date și diagrame, cum și cu o vastă bibliografie mondială, adusă la zi (1970 și, uneori, chiar 1971). Subtitlurile, în limba engleză, notate la marginile textului, cît și traducerea în limba engleză a tablei de materii, ușurează pentru mulți consultarea lucrării.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, &. Auflage, Blei, Teil B2, Element *(Manualul lui Gmelins de Chimie Anorganică*, ed. a 8-a, Plumbul, partea B2, Elementul), Verlag Chemie — GmbH — Weinheim/Bergstrasse, 1972, XIV + 416 p. format 250×175 mm, incluzînd 173 fig.

Cu partea B2 se termină volumul B referitor la elementul plumb, element care în sistemul lui Gmelins are numărul 47. Această parte se referă la comportarea electrochimică a plumbului și cuprinde 13 capitole mari.

Primele trei capitole se ocupă cu potențialul normal, presiunea de dizolvare electrolitică și mobilitatea ionilor de plumb după care urmează un capitol privitor la potențiale, ca, de exemplu, comportarea plumbului față de soluții de săruri de plumb, soluții de acizi, soluții de baze, soluții ale unor săruri cu ioni străini, apă, soluții neapoase și lichide, topituri ale unor săruri de plumb, cum și ale unor săruri fără plumb, potențiale redox în soluții apoase și în topituri etc.

După cîteva noțiuni referitoare la electrocinetica plumbului, se trec apoi la supratensiunea catodică a hidrogenului prezentîndu-se, între altele, factorii care influențează valorile supratensiunii, comparații între supratensiunea pe plumb și supratensiunea pe alte metale, relațiile dintre supratensiunea hidrogenului și alte mărimi. În continuare este prezentată, pe scurt, supratensiunea oxigenului. După un capitol general referitor la comportarea plumbului ca electrozi în soluții apoase sau topituri și la stratul dublu electric, în lucrare se trece la arătarea comportării plumbului cînd este catod în soluții apoase sau neapoase sau în topituri, sau cînd este anod în soluții sau topituri. Foarte dezvoltat este prezentată separarea electrolitică a plumbului din multiple săruri (azotat, clorură, perclorat, sulfat, tiosulfato-plumbați, ditionat, tetrationat, amidosulfat, tetrafluoroborat, formiat, acetat, propionat, oxalat, benzoat, tartrat etc.), din suspensii apoase ale unor combinații solide, din soluții neapoase și din topituri.

În timp ce primele 11 capitole sînt descrise cu multe detalii, la ultimele două capitole, care se referă la coroziune și la acumulatorul de plumb, sînt indicate numai bibliografiile, ținînd seama că pentru aceste domenii literatura de specialitate existentă este foarte vastă. În general, lucrarea se bazează pe un deosebit de bogat material bibliografic adus la zi (1968 și, uneori, chiar după). Prezentarea materialului ca fond și formă este similară celorlalte volume din enciclopedia lui Gmelins.

COOK, W. B. și JONES, K.: **„A programmed introduction to infrared spectroscopy"** *(Introducere în spectroscopia de infraroșu.)* Editura Heyden & Son Ltd, London, 1972, p. 192, format 230×155

„Această introducere în spectroscopia de infraroșu" este elaborată de specialiștii de la „Imperial Chemical Industries Ltd" și este destinată cadrelor tinere cu calificare superioară, care urmează să activeze în laboratoare în care analizele se fac prin metoda sus-amintită. Autorii folosesc cele mai moderne și eficace metode didactice pentru ca cel interesat să dobîndească cunoștințe temeinice în acest domeniu, într-un timp foarte scurt. Adoptînd un sistem de chestionare, foarte inteligent redactat și cu trimiteri la pagina unde se găsește răspunsul la fiecare întrebare, s-a întocmit un material deosebit de instructiv și de eficace pentru însușirea cunoștințelor necesare. Răspunsul dat se confruntă cu cel corect din carte, iar, în caz contrar, retrimiterea pentru însușirea cunoștințelor de bază și evidențierea erorii legate de respectiva întrebare ajută mult la asimilarea materialului.

În modul arătat sînt prezentate bazele teoretice ale spectroscopiei și studiul spectrelor diferitelor părți componente ale spectrometrelor în infraroșu și rolul lor, modul de funcționare a aparatului și de obținere a spectrogramelor. Punerii la punct a aparaturii și apoi a teoriei de bază le sînt consacrate ample spații, autorii ocupîndu-se foarte mult de benzile de absorbție ce apar în spectre, corespunzător diferitor frecvențe vibratorii. Studiul structurii moleculare, a diverselor legături existente, prin spectre în infraroșu, este bine dezvoltat și însoțit de numeroase exemplificări. Prepararea probei și reglarea aparaturii, esențiale pentru această analiză, au constituit preocupări de bază ale autorilor, pentru ca cel ce va efectua analizele prin spectroscopie în infraroșu să le execute corect. Evident, interpretarea spectrului obținut are o importanță tot atît de mare ca și obținerea corectă a acestuia. De aceea, asupra interpretării spectrelor și greșelilor posibile de interpretare se insistă foarte mult. Cartea se distinge printr-o înlănțuire logică a aspectelor teoretice cu cele practice, printr-o formă antrenantă de însușirea materialului expus într-o manieră explicită. Ea corespunde cu totul scopului propus de autori și poate constitui un model pentru lucrări similare care se vor edita la noi.

● ● ●

R. Russu

Considerații asupra naturii centrilor activi din catalizatorii de tip sită moleculară și determinarea lor prin spectroscopie în I.R.

Începînd din anul 1954, producția industrială de site moleculare [1] a creat premisa efectuării unor studii fundamentale și aplicative asupra proprietăților de adsorbție și, mai ales, a celor catalitice. După aproape un deceniu, se semnalează primele rezultate obținute într-un proces catalitic ce utiliza catalizatori de tip sită moleculară [2]. Astfel, s-au obținut randamente foarte bune la polimerizarea propilenei și a altor hidrocarburi nesaturate pe o sită moleculară de tip X, prelucrată special. Cu această ocazie, s-a dat și o indicație asupra centrilor activi din catalizator, afirmîndu-se că sînt de natură slab acidă și că se formează prin deshidratarea moderată a catalizatorului la temperatură joasă. La scurt timp, apoi, au apărut în literatura de specialitate studii consacrate utilizării sitelor moleculare în variate procese catalitice, dintre care se citează: cracarea, izomerizarea, alchilarea etc. [3], menționîndu-se că unele sînt în faza aplicării industriale, datorită studiilor intense efectuate în ultimii ani. Cu diferite ocazii [4—6], s-au dat și explicații asupra modului de acțiune a acestor catalizatori, afirmîndu-se că activitatea catalitică remarcabilă se datorește cîmpurilor electrostatice extrem de puternice din interiorul rețelei cristaline, cîmpuri ce polarizează legăturile reactanților, ușurînd ruperi și rearanjări de molecule. Aceste cîmpuri au fost atribuite unor cationi din structură sau unor atomi proveniți din acești ioni prin reducere, sau unor ioni de aluminiu trigonal, inversați.

După aceste prime afirmații privind succesul utilizării sitelor moleculare în cataliză, și după încercările de a explica fenomenul catalitic, s-a făcut cunoscut faptul că noii supercatalizatori de cracare, utilizați pe scară industrială încă din 1962, sînt realizați pe bază de site moleculare [7—10]. Cu această ocazie au apărut și unele încercări de a explica modul de interacțiune dintre suprafața catalizatorului cu reactanții. Astfel, s-a făcut apel la unele constatări mai vechi [11], conform cărora în timpul sintezei catalizatorului ionii de aluminiu trivalenți devin tetracoordinativi.

Această transformare, privită împreună cu tendința aluminiului de a-și completa nivelul 3p cu 2 electroni, în alte condiții, ar putea explica existența unei aciditățî care ar fi responsabilă de procesul catalitic. În sprijinul celor afirmate s-au găsit numeroase analogii, dar experimental, la acea epocă, nu a putut fi dovedit că ionii de aluminiu ar fi centri activi [12].

Întrucît, în cazul catalizatorilor de cracare de tip silice-alumină, se cunoștea faptul că activitatea este legată de aciditatea suprafeței, s-au efectuat studii și asupra sitelor moleculare pentru evidențierea acestei caracteristici. În acest scop, s-au utilizat valorile obținute prin pierdere la calcinarea probelor la 1000°C, făcîndu-se presupunerea că apa se formează în urma transformării a doi ioni —OH din structură [13]. De asemenea, s-a încercat titrarea după metoda Fischer [14] a grupărilor —OH de la suprafața sitelor moleculare, sau reacția acestora cu $LiAlH_4$ și formarea de hidrogen. Rezultatele, însă, nu au fost în măsură să explice fenomenul activității acestui tip de catalizator, în ansamblu.

Lucrările lui Ward [16—24] referitoare la determinarea acidității suprafeței sitelor moleculare prin metoda spectroscopiei în I.R. au constituit un aport substanțial în acest domeniu, ele oferind o imagine mai clară asupra naturii și evoluției acestor centri.

La începutul acestor lucrări, s-a trecut în revistă întregul material experimental referitor la determinările în I.R. a vibrațiilor din structura sitelor moleculare și s-a ajuns la concluzia că structura cristalină a acestora are o serie de benzi de absorbție în regiunea 3500—3700 cm^{-1}, benzi a căror poziție nu este determinată cu exactitate și care au fost atribuite defectelor rețelei cristaline, legării moleculelor de apă pe suprafața sitelor moleculare etc. Toate aceste benzi dispar după o ușoară încălzire [25], de unde rezultă concluzia că ele sînt date de vibrațiile moleculelor de apă fixate mai mult sau mai puțin pe diverse puncte ale suprafeței și că în nici un caz nu pot fi considerate centri activi, întrucît, la temperaturile de desfășurare a reacțiilor catalitice, aceste vibrații nu se mai regăsesc în spectru, ceea ce înseamnă că moleculele de apă nu mai sînt legate de suprafață. Dacă se studiază sitele moleculare cu deficiență cationică, în regiunea 3500—3700 cm^{-1}, apar unele benzi de absorbție, chiar după ce probele au fost activate la 500°C. Unele dintre aceste benzi au fost atribuite vibrației legăturii Al—OH, iar altele legăturilor de tipul Si—OH analoage legăturilor de tip silanolic din silicagel.

Considerînd cele menționate ca un punct de plecare, s-a trecut la studiul sistematic al naturii acidității sitelor moleculare. Astfel, studiind formele cu cationi alcalini și alcalino-teroși, s-a constatat că aceste site moleculare nu prezintă benzi de absorbție în infraroșu decît la o temperatură sub 300°C, ceea ce a dus la concluzia că acestea pot fi atribuite legării apei (adsorbite) în diferite puncte ale rețelei cristaline. Aceste benzi apar sau dispar după cum proba este hidratată sau deshidratată și amplitudinea lor este direct proporțională cu cantitatea de apă din probă. Totuși, se remarcă o foarte slabă bandă care persistă în spectru, în orice condiții, și care nu este afectată de deshidratarea sau rehidratarea suprafeței, bandă

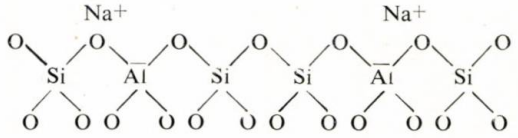
atribuită legării ionilor —OH de siliciu, la marginile cristalelor.

Examinînd acelaşi tip de sită moleculară, în care au fost introduşi cationi alcalini şi alcalino-teroşi, s-a constatat că apar unele benzi de absorbţie noi, atribuite legăturii dintre moleculele de apă şi aceşti cationi. Poziţia acestor benzi depinde de natura cationului şi ele dispar din spectru la o încălzire la peste 200°C, cînd legăturile cation —OH se rup.

Întrucît determinarea prin spectroscopie în I.R. a vibraţiilor legăturilor dintre moleculele de apă şi carcasa cristalină nu a fost concludentă în ceea ce priveşte definirea centrilor acizi, s-a aplicat o altă tehnică, cunoscută în cercetarea aciditătii catalizatorilor, şi anume, determinarea spectrului de infraroşu al legăturilor diferitelor substanţe polare, cu suprafaţa sitei moleculare [26]. Între acestea, piridina dă informaţiile cele mai ample şi variate asupra naturii centrilor acizi. Experienţele au arătat că piridina formează mai multe tipuri de legături, între care se citează (după identificarea lor în spectrul în I.R.) legăturile dintre piridina adsorbită fizic şi suprafaţă, legăturile dintre ionul piridinic şi suprafaţă, dintre piridina chemisorbită pe centri de tip Brönsted, dintre piridina chemisorbită şi centri Lewis etc.

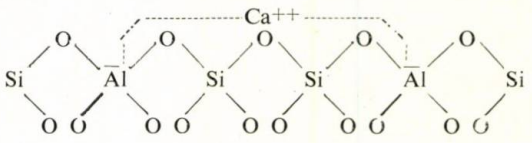
Urmărind evoluţia cu temperatura a acestor tipuri de legături, corelarea lor cu temperatura de activare a probei şi cu performanţele catalitice, s-a constatat că, pentru prezenţa centrilor acizi de tip Brönsted în proba studiată, banda 1 545 cm^{-1} este reprezentativă (deşi există şi alte benzi ce pun în evidenţă legături între centri de tip Brönsted şi piridină). Pentru centri acizi de tip Lewis, banda 1 451 cm^{-1} a fost considerată ca indicînd legături între piridină şi centri de acest tip. Studiul sitelor moleculare menţionate (cu cationi alcalini sau alcalino-teroşi) a arătat că, în aceste structuri, nu există centri acizi care să aparţină carcasei (la siliciu sau aluminiu). Totuşi, în funcţie de cationul din structură, în spectrul în I.R. apare o bandă la 1 440 cm^{-1}, a cărei poziţie se modifică cu dimensiunea cationului (cîmpul său electrostatic). Această bandă se consideră că scoate în evidenţă existenţa unei legături între piridina polarizată şi cationul din structură, legătură ce nu a putut fi evidenţiată în cazul catalizatorilor de tip silice-alumină, amorf. În această legătură intervine, s-ar părea, şi o grupare —OH coordinată de ionul metalic, în special cînd acesta este bivalent. Această legătură, ion bivalent — grupare OH — piridină, se pare că este cu atît mai puternică, cu cît ionul metalic are diametrul mai mic (în seria Mg, Ca, Sr, Ba).

Într-o reprezentare schematică [23], reţeaua sitelor moleculare cu cationi monovalenţi ar avea forma:



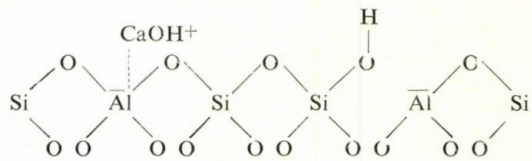
din care rezultă că această structură nu are centri acizi (avînd în schimb centri activi, figuraţi prin ionii de sodiu, care dau legături cu piridina, evidenţiate prin banda 1440 cm^{-1}).

Dacă, în aceeaşi reţea, ionii monovalenţi se înlocuiesc cu ioni bivalenţi, aceasta se poate prezenta astfel:



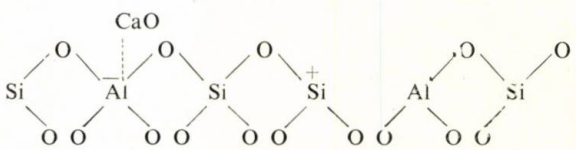
Confom acestei scheme, în spectrul în I.R. nu va apărea decît o bandă caracteristică legării piridinei de către cation.

De fapt, aşa cum s-a mai arătat, piridina nu se leagă direct de cation, ci se formează o legătură compusă de tipul: cation — OH — piridină. În acest caz, schema nu este corectă, întrucît nu evidenţiază gruparea —OH de care se leagă piridina. O astfel de schemă ar fi următoarea:



care pune în evidenţă exigenţa unei grupări OH — la cation capabile să formeze legături cu piridina, dar care, pentru echilibrarea reţelei, ar arăta că apare simultan un aluminiu trigonal alături de un OH silanolic. În aceste două formulări ar trebui să apară legături cu piridina şi, deci, benzi în spectrul de absorbţie. Ori, ele nu apar. Abia dacă proba este calcinată la temperaturi ridicate (peste 500°C), în spectrul în I.R. apare banda 1451 cm^{-1}, caracteristică aciditătii de tip Lewis (aprotonică). La temperaturi apropiate de 550°C, această bandă coexistă cu banda 1 440 cm^{-1}, ceea ce înseamnă că apariţia aciditătii Lewis nu este condiţionată (cel puţin în acest caz) de transformarea aciditătii Brönsted, datorită pierderii apei legate de cation.

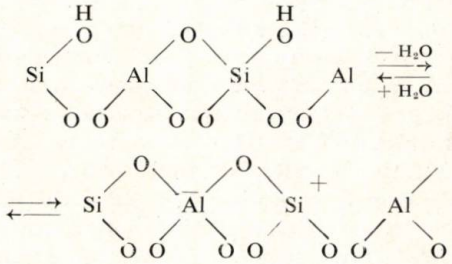
Schema dată pentru ilustrarea aciditătii Lewis introduce şi mai multe semne de întrebare:



în sensul că presupune existenţa în reţea a unui oxid liber, a unui siliciu trivalent etc. Studiile efectuate în scopul evidenţierii oxidului liber de metal alcalino-teros nu au dat nici un rezultat.

Pentru lămurirea acestei neconcordanţe, au fost extinse studiile şi asupra sitelor moleculare cu deficienţă cationică. Efectuînd spectrele în I.R. ale probelor după adsorbţie de piridină, după evacuarea ei, după readsorbţie de apă şi alte asemenea operaţii, s-a ajuns la concluzia că grupele OH fixate la cationi nu se manifestă ca centri acizi, sau că aciditatea lor este foarte slabă, piridina fixată în legături cu astfel de grupări este uşor îndepărtată de apă în timpul rehidratării probelor. Dacă aceste probe se calcinează la peste 500°C, apar legături între piridină şi centri acizi de tip Lewis (aprotonici) localizaţi la cationi şi ioni de aluminiu trigonal. În acest caz, deficienţa cationică (adică probe în care o parte dintre cationi au fost înlocuiţi cu ioni de hidrogen) uşurează expli-

cația transformării acidității de tip Brönsted în aciditate de tip Lewis, conform schemei:

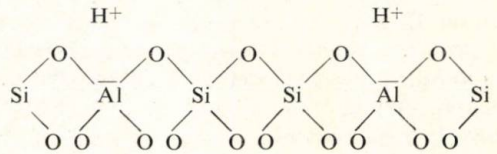


Această schemă, similară transformărilor din catalizatorii de tip silice-alumină în timpul hidratării și al deshidratării, neglijează prezența cationilor. Observațiile efectuate asupra sitelor moleculare cu deficiență cationică arată că „istoricul" probei are o oarecare importanță în formarea unor legături între piridină, suprafață și cationi. Astfel, dacă piridina se adsoarbe pe probe deshidratate, se formează unele legături care la hidratare se desfac și nu se mai refac la adsorbția ulterioară a unei noi cantități de piridină, cînd apar alte legături. Această situație suficient de confuză a făcut ca pentru acest tip de site moleculare să nu fie posibilă, deocamdată, o reprezentare schematică logică.

Privind problema centrilor activi (în speță acizi) din sitele moleculare, din punct de vedere structural trebuie menționat că ionii metalici nu ocupă în structură poziții echivalente [27]. Astfel, în interiorul celulei elementare a sitei moleculare de tip X, repartizarea ionilor pe poziții este următoarea: 16 în poziția I, sau S 1 (adică în centrul prismelor hexagonale ce leagă unitățile sodalitice) 32 în poziția II sau S 2 (pe fețele hexagonale libere) și 8 în poziția III sau S'2 (asociați fețelor hexagonale — în poziții labile). În cazul sitelor moleculare cu această structură (X și Y), se pare că în timpul schimbului de ioni [12] înlocuirea ionilor de sodiu cu ioni de calciu se face mai ales în poziția I (S 1), deficiența cationică se manifestă mai ales la poziția III (S'2), iar introducerea ionilor de hidrogen în structură se face în poziția II (S 2). Se mai cunoaște faptul că concentrația ionilor în poziția I este de 100%, ceea ce înseamnă că această poziție este ocupată complet. Pentru pozițiile II și III, concentrația este de numai 50%, ceea ce arată că aceste poziții, din motive de neutralitate electrică a rețelei cristaline, sînt libere. Transformarea centrilor acizi de tip Brönsted în centri acizi de tip Lewis, în timpul calcinării probelor, urmărită prin analiză termodiferențială și termogravimetrică, ar rezulta că se face în raportul: 2 centri Brönsted → 1 centru Lewis + 1 moleculă de apă. Această transformare diferă de cea propusă de Trambouze [28] pentru silice-alumină. Luînd în considerare pozițiile ionilor în carcasa cristalină, este greu de presupus că un centru de tip Lewis rezultă din descompunerea a 2 centri Brönsted similari. Mai curînd se poate presupune (avînd în vedere distanța mare în spațiu între centri I, II și III) că apa se formează prin descompunerea unui centru acid de tip Brönsted și prin deshidratarea unui cation dintr-o poziție învecinată. Asupra migrării cationilor și a grupărilor OH s-au obținut informații importante, urmărind determinarea numărului de grupări OH prin titrare cu reactanții menționați în prima parte a lucrării, a sitelor moleculare cu ioni de sodiu și metale rare [13].

Acestea au arătat că, o dată cu creșterea temperaturii de calcinare, ionii metalelor rare migrează din cavitățile mari ale carcasei cristaline spre carcasele sodalitice, simultan cu migrarea sodiului în direcție contrară. Peste o anumită temperatură se produce disocierea apei asociate ionilor metalelor rare, ceea ce are ca rezultat fixarea protonilor prin punți, la ionii de oxigen ai rețelei, formînd centri acizi de tip Brönsted.

Revenind la reprezentarea schematică, această situație poate fi prezentată astfel:

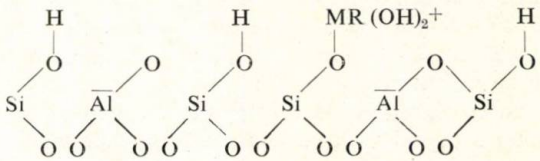


încît ionii de hidrogen să nu fie localizați cu precizie, ci ei să „plutească" undeva în apropierea ionilor de aluminiu, între 2 ioni de oxigen.

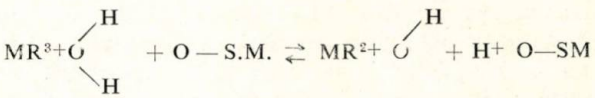
Migrarea ionilor polivalenți din pozițiile III și II spre pozițiile I se face, probabil, cu modificarea echilibrului electric al rețelei, modificare ce favorizează formarea centrilor acizi de tip Brönsted fără alterarea legăturilor Si — O — Al.

Explicația aceasta, ca și cele anterioare, este un caz particular al sitelor moleculare cu metale rare, caz care aduce oarecari clarificări, dar nu dă, de exemplu, explicația transformării acidității de tip Brönsted în aciditate Lewis, deși din punct de vedere catalitic, în general, prezența cationilor polivalenți ai metalelor rare poate fi considerată ca o sursă a centrilor catalitic activi.

Pentru a explica concentrația crescută de centri acizi de tip Brönsted, în structurile cu cationi ai metalelor rare, se dă următoarea schemă [29]:



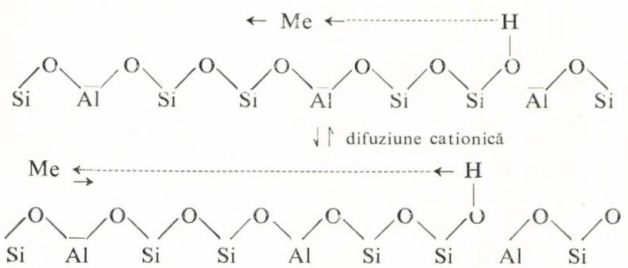
Aceasta presupune ruperea legăturilor Si—O—Al de pe suprafața cristalină și manifestarea majorității ionilor de siliciu ca centri acizi de tip Brönsted, simultan cu existența ionilor de metal rar (MR) în stare hidratată. Din punct de vedere energetic, această schemă este greu de acceptat, iar prezența unui ion hidratat s-a constatat că nu constituie o sursă de centri acizi. Se mai încearcă susținerea numărului crescut de centri acizi din sitele moleculare cu cationi ai metalelor rare [29] argumentîndu-se că acești ioni, în poziția I, de exemplu, ar fi în măsură să fie parțial hidratați și să descompună moleculele de apă în OH fixat la cationi și H^+, care s-ar deplasa pe suprafața rețelei, ca centru acid, conform schemei:



unde SM este sită moleculară, MR— metal rar.

Neglijind natura acidității de tip Brönsted din structura sitelor moleculare, a cărei explicație se pare

că este complicată de prezența diferiților cationi (tăria centrilor acizi crește cu creșterea intensității cîmpului din jurul cationilor), de modul de tratare a probei etc., s-a încercat să se explice aciditatea de acest tip printr-un model așa-numit „dinamic" [31]. Acest model se bazează pe constatarea experimentală că o schimbare a picului de absorbție în I.R. al unei benzi atribuite OH, cu 16 cm^{-1}, corespunde la o schimbare a tăriei acidului respectiv de la $pKa = -3{,}3$ la $pKa = -4{,}9$. Examinînd banda de la 3 652 cm^{-1} din spectrul sitei YNa, după schimbul cu alți cationi, s-a constatat că ea devine 3 647, 3 645, 3 643 cm^{-1}, respectiv 3636 cm^{-1}, pentru sitele schimbate cu Ba, Ca, Mg și H. O modificare a tăriei acidului nu se produce numai datorită puterii de polarizare a cationului, ci și distanței la care se află de OH polarizabil. Astfel, presupunînd că ionii metalici se deplasează, tăria centrului acid va depinde și de distanța de la el la cation. Schematic, aceasta s-ar putea reprezenta astfel:



De aici rezultă că libertatea protonului este modificată de posibilitățile de difuziune „prin" și „pe" rețea a ionilor metalici. În acest mod se explică de ce, în anumite condiții, aciditatea are un caracter puternic, alteori slab, dar nu se explică alte multe observații explicate parțial prin schemele anterioare.

Deficiența tuturor schemelor prezentate, propuse pentru explicarea centrilor activi sau acizi din structura cristalină a sitelor moleculare, o constituie faptul că încearcă să transpună în plan redarea unui fenomen ce se petrece în spațiu.

Astfel, corelînd rezultatele obținute din studii în infraroșu cu cele obținute la difracția razelor X, s-au putut determina, în cazul sitei moleculare de tip Y cu lantan și sodiu [32] pozițiile acestor doi ioni în carcasa cristalină. Astfel, s-a constatat că, în cazul probei hidratate, în structură, raportul între ionii de La hidratați și cei nehidratați este $(La(OH)_2^{2+})_{7{,}3} \cdot (La^{3+})_9$, deci aproape egal cu 1 (7,3/9 = 1). Măsurînd distanțele din centrul celulei sodalitice la pozițiile ocupate de ionii de La (2,5 Å), și cei de Na (1,9Å), se constată că ionii de La ocupă pozițiile I (S1), iar ionii de Na pozițiile II (S2). Revenind la compoziția chimică a sitei moleculare studiate, în care pentru circa 5 ioni de Si, în inelele de 6 ioni, există circa 1 ion de aluminiu, se afirmă că coordinarea ionilor de La și Na hidratați face imposibilă manifestarea acidității protonice (Brönsted) la inel (aluminiu sau siliciu) și că aceasta s-ar datora exclusiv apei adsorbite pe cationi. La deshidratarea probei prin ridicarea temperaturii, coordinarea pozițiilor I și II se modifică, apărînd legături între 2 cîte 2 ioni de La învecinați, legături puse în evidență în spectrul de rezonanță. Formarea acestei legături metalice, face ca distanța între cei 2 ioni să scadă, ceea ce are ca efect „mascarea" ionilor de aluminiu, astfel că aceștia nu se mai pot manifesta nici ca centri de tip Lewis.

Probabil, în cazul acestei site moleculare, situația reală este destul de apropiată de explicația dată, avîndu-se în vedere că această sită moleculară nu se manifestă ca un catalizator cu centri acizi, ci, mai degrabă, prin cîmpuri electrostatice polarizante.

În lucrări similare [33], se constată că poziția ionilor metalici în celula sodalifică ocupă astfel pozițiile I (S1), încît să formeze un tetraedru imaginar. Adsorbția moleculelor de apă se face astfel, încît completarea pozițiilor I vacante să formeze alt tetraedru, cu același centru ca și primul, de aceleași dimensiuni, dar cu laturile perpendiculare pe ale celui format de cationi.

Cum aceste studii se referă numai la site moleculare saturate cu cationi, care nu au centri acizi, explicația spațială este facilitată de această situație.

Ca o concluzie a celor prezentate, se poate afirma că, cu toate studiile ample efectuate asupra naturii centrilor activi, prin spectroscopie în infraroșu, nu s-au lămurit încă decît aspecte parțiale ale acestui fenomen, cantitativ cele referitoare la manifestarea cationilor din structură și doar calitativ unele cazuri particulare ale acidității sitelor moleculare cu deficiență cationică.

Dată fiind această situație, avînd în vedere importanța determinării naturii acidității catalizatorilor, cît și a modului lor de manifestare, în funcție de condițiile de lucru, s-a abordat acest studiu prin prezentarea critică a diferitelor interpretări referitoare la centrii activi din catalizatori de tip sită moleculară, unde, datorită structurii cristaline, corelarea rezultatelor obținute prin spectroscopie în I.R. cu rezultatele altor metode de investigație a structurii este mai ușoară și se poate concretiza în scheme plane sau spațiale.

Bibliografie

1. * * * Linde Molecular Sieves Bulletin. General Information.
2. Norton, C. J. În: Chem. & Ind. **10**, nr. 2, 1962, p. 258.
3. Mays, R. L. Pickert, P. E. În: Oil Gas J. **63**, r. 20, 1965, p. 91.
4. Pickert, P. E. și Rabo, J. E. The III-th. Intern. Congr. Catalyse Amsterdam, I, 1965, p. 715.
5. Venuto, P. B. și Wo, E. L., În: J. Catalysis **15**, nr. , 1969, p. 205.
6. Yashimia, T. și Yamazaki, K. În: J. Catalysis **17**, nr. , 1970, p. 151.
7. * * * În: Petro/Chem Engineer nr. 6, 1964, p. 32.
8. Elliot, K. M. și Eastwood, S. K. În: Oil Gas J. **60**, nr. 23, 1962, p. 142.
9. Bachman, W. A. În: Oil Gas J. **60**, nr. 14, 1962, p. 87.
10. Stormant, D. H. În: Oil Gas J. **62**, nr. 47, 1964, p. 50.
11. Thomas, Ch. În: Ind. Engn. Chem. **41**, 1949, p. 2564.
12. Russu, R., Zîrnă, I. În: Petrol și Gaze **19**, nr. 8, 1968, p. 513.
13. Moscov, L. și Lakeman, M. În: J. Catalysis **16**, nr. 2, 1970, p. 173.
14. Noll, W. și Damm, K. În: Kolloid Stg. 169, 1970, p. 18.
15. Rivin, D. În: Rubber Chem. Technol. **36**, 1963, p. 129.
16. Ward, J. W. În: J. Plupical Chemistry **72**, nr. 12, 1968, p. 4211.
17. Ward, J. W. În: J. Catalysis **10**, nr. 1, 1968, p. 34.
18. Hattori, M. și Shiba, T. În: J. Catalysis **12**, nr. 2, 1968, p. 216.
19. Ward, J. W. În: J. Catalysis **11**, nr. 2, 1968, p. 238.
20. Ward, J. W. În: J. Catalysis **11**, nr. 3, 1968, p. 259.
21. Ward, J. W. În: J. Catalysis **11**, nr. 3, 1968, p. 251.
22. Ward, J. W. și Hansford, R. C. În: J. Catalysis **13**, nr. 4, 1969, p. 364.
23. Hansford, R. C. și Ward, J. W. În: J. Catalysis **13**, nr. 3, 1969, p. 318.
24. Ward, J. W. În: J. Catalysis **13**, nr. 3, 1969, p. 321.
25. Bertsch, L. și Habgood, W. H. În: J. Phys. chem. **67**, 1963, p. 1621.
26. Pichat, P. și Mathien, M. V. În: Bull. Soc. Ch. Fr. nr. 8, 1969, p. 2612.
27. Russu, R. Teză de doctorat. Universitatea București 1971.
28. Trambouze, Y. J., De Mourges, L. În: J. Chim. Phys. (France) **51**, 1954, p. 723.
29. Ward, J. W. În: J. Catalysis **14**, nr. 4, 1969, p. 365.
30. Hirschler, A. E. În: J. Catalysis **2**, nr. 4, 1963, p. 428.
31. Tung, E. S. În: J. Catalysis **17**, nr. 1, 1970, p. 24.
32. Smith, J. V. și Bennett, J. H. În: Nature **215**, nr. 5098, 1967, p. 241.
33. Lechert, H. și Guasev, W. În: Ber. Bons. Cesel. Phys. Chem. **72**, nr. 1, 1968, p. 84.

Popescu Rodica şi Al. Zeana

Epurarea biologică a apelor reziduale evacuate din tehnologia de fabricaţie a produselor de oxosinteză

La fabricarea alcoolilor prin procedeul de oxosinteză se evacuează ape reziduale impurificate organic pentru care admisia în emisar impune epurarea biologică a lor.

Cercetările executate în cadrul acestei lucrări urmăresc stabilirea domeniului optim al parametrilor procesului de epurare biologică a apelor reziduale evacuate din fabricaţia 2-etilhexanolului, normal butanolului şi izobutanolului.

Încărcarea organică a acestora exprimată în consum chimic de oxigen (CCO- bicromat) are valori cuprinse între 10 000 mg/l şi 40 000 mg/l.

Compoziţia, exprimată ca raport al impurităţilor prin valori gravimetrice medii procentuale, este următoarea:

— formiat de sodiu 29%
— săruri de sodiu ale acizilor organici (butiric, valeric, capronic, caprilic) 20%
— *n*-şi izobutiraldehidă 26%
— *n*-şi izobutanol 8%
— crotonaldehidă 9%
— *2*-etilhexanol 8%

Susceptibilitatea la degradarea biologică a impurificatorilor menţionaţi, definită prin raportul dintre materialul organic asimilabil de către microorganismele nămolului activ (CBO_5) şi materialul organic total (CCO) conform criteriului Symons este dată în tabela 1.

Tabela 1

Impurificatorul	CCO mg O_2/mg.	CBO_5 mg O_2/mg.	CBO_5/CCO
Formiat de sodiu	0,35	0,09	0,26
Săruri de sodiu ale acizilor butiric, valeric, capronic, caprilic	1,5—2,1	0,9—1,25	0,6
n-şi izobutiraldehidă	2,45	1,60	0,65
n-şi izobutanol	2,60	1,30—1,90	0,50—0,73
Crotonaldehidă	2,75	1,50	0,55
2-Etilhexanol	2,80	1,90	0,68

În funcţie de valorile raportului CBO_5/CCO pentru diferitele impurităţi, valori în general mari, se poate caracteriza apa reziduală care le conţine ca bine tratabilă biologic.

Cunoscut fiind acest fapt, s-a urmărit stabilirea parametrilor optimi pentru epurarea biologică a acestei ape reziduale: cinetica de îndepărtare a substanţelor organice în diferite condiţii de încărcare organică a nămolului activ, producţia de nămol excedentar, necesarul de oxigen şi de elemente nutritive, coeficientul transferului de oxigen şi caracteristicile de sedimentare a nămolului activ.

Partea experimentală

Într-o primă fază a cercetărilor s-a căutat a se stabili domeniul optim de încărcare organică a nămolului activ pentru epurarea apelor reziduale studiate. Aceste teste preliminare au fost efectuate în respirometre cu capacitate mare (150 ml, volum de reacţie) şi au acoperit un spectru larg de valori ale încărcării: 0,2—2,5 g CBO_5/g.s.v.

Curba care reprezintă variaţia vitezei de consum al oxigenului funcţie de încărcarea organică introdusă are un maxim pe domeniul de încărcare 0,7—1,0 g CBO_5/g.s.v. (fig. 1).

Pornindu-se de la aceste rezultate au fost alese patru încărcări organice la care s-a urmărit epurarea biologică a apei reziduale, în modele de laborator cu alimentarea continuă.

Diferitele încărcări au fost realizate modificînd concentraţia substanţelor organice în influenţii instalaţiilor şi menţinînd constant timpul de retenţie a apei în bazinul de aerare şi, pe cît posibil, concentraţia nămolului activ în amestecul aerat.

Funcţionarea instalaţiilor a fost urmărită prin analize ale influenţilor şi efluenţilor după sedimentarea lor (CCO, CBO_5, oxigen dizolvat) şi analize fizice şi biologice efectuate asupra nămolurilor active dezvoltate în instalaţii (concentraţia exprimată ca substanţă uscată şi ca substanţă volatilă, indice de volum, aspect microscopic, viteză de respiraţie) [1, 2, 3, 4, 5].

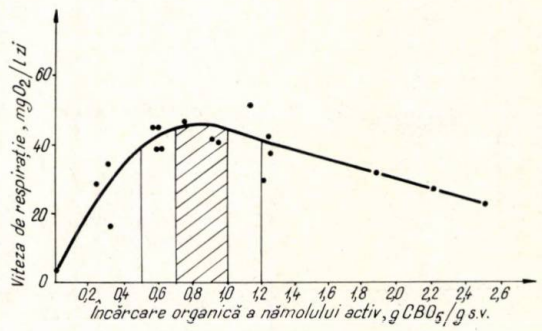


Fig. 1. Variaţia vitezei de consum al oxigenului în funcţie de încărcarea organică aplicată nămolului activ.

Tabela 2

VALORILE MEDII ALE REZULTATELOR EXPERIMENTALE OBȚINUTE ÎN EPURAREA BIOLOGICĂ A APELOR UZATE EVACUATE DIN FABRICAREA 2 ETIL-HEXANOLULUI, *n*-ȘI IZOBUTANOLULUI PENTRU CELE PATRU INSTALAȚII ÎN EXPLOATARE

Inst. nr.	CCO			CBO_5			Concentr. nămol			Indice vol. de năm. ml/g.	Cant. nămol în sistem, g		Încărcat		Îndepărtat	
	infl. mg/l	efl. mg/l	efic. %	infl. mg/l	efl. mg/l	efic. %	uscat g/l	volatil g/l.	volatil %		uscat	volatil	CCO g/gsv. zi	CBO_5 g/gsv. zi	CCO g/gsv. zi	CBO g/gsv. zi
1	280	81	70,9	166	6	95,8	1,76	1,58	89,9	244	5,30	4,75	0,45	0,28	0,33	0,27
2	563	94	83,1	346	12	96,4	2,20	1,98	89,8	263	6,60	5,94	0,75	0,46	0,63	0,45
3	945	138	85,3	657	15	97,5	2,64	2,37	89,9	229	7,92	7,12	1,03	0,74	0,87	0,72
4	1 356	130	90,1	943	21	97,7	2,62	2,34	89,2	256	7,85	7,01	1,53	1,08	1,39	1,06

În timpul funcționării instalațiilor de laborator au fost menținute constante următoarele condiții: timp de retenție în aerotanc 8—9 ore, debit de recirculare a nămolului activ 100% din debitul influent, oxigen dizolvat în aerotanc în medie 4 mg/l, *p*H-ul influentului 7,5—8,5.

Rezultate și interpretarea lor

Încărcările organice alese pentru urmărirea celor patru instalații au fost: 0,25; 0,50; 0,75; și 1,00 g CBO_5/g.s.v. zi.

Cele medii realizate au avut valorile 0,28 (instalația nr. 1) 0,46 (instalația nr. 2), 0,74 (instalația nr. 3) și 1,08 (instalația nr. 4) g CBO_5/g.s.v. zi, respectiv exprimate în g CCO/g.s.v. zi: 0,45; 0,75; 1,03 și 1,53 (tabela2).

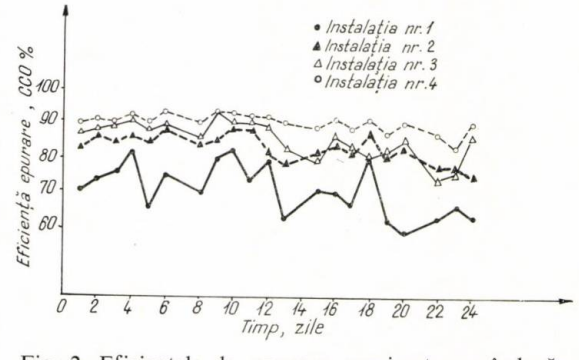


Fig. 2. Eficiențele de epurare exprimate ca îndepărtare CCO % pentru cele patru instalații urmărite.

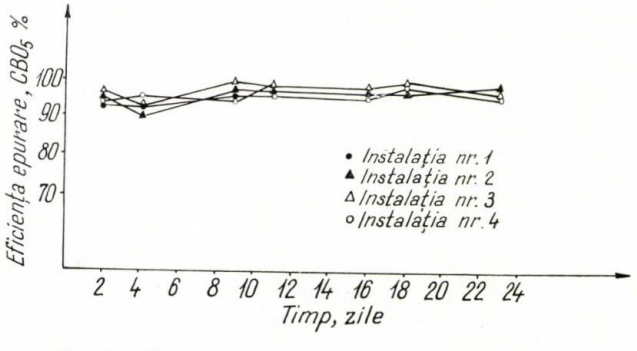


Fig. 3. Eficiențele de epurare exprimate ca îndepărtare CBO_5 % pentru cele patru instalații urmărite.

Cinetica de îndepărtare a substanțelor organice

Analizînd rezultatele obținute în urmărirea acestor patru instalații se observă că randamentele de epurare sînt mari, peste 70% în ceea ce privește CCO și peste 90% în ceea ce privește CBO_5 (fig. 2, 3).

O dată cu creșterea încărcării organice introduse, se constată creșterea eficienței de epurare, faptul fiind mai pregnant pentru îndepărtarea CCO (valori medii pentru cele patru instalații în ordine: 71%, 83%, 85%, 90%) (fig. 2).

În mod deosebit, pentru cea mai mică încărcare se remarcă fluctuații ale randamentului de epurare, acest mers inconstant fiind caracteristic pentru existența unor condiții mai puțin favorabile epurării biologice.

Reprezentarea grafică a cantității de material organic total introdus, în funcție de cel îndepărtat zilnic pe unitatea de nămol activ, duce la obținerea a patru drepte, cu pante diferite pentru instalațiile urmărite.

Se observă că pe măsura creșterii încărcării organice, panta dreptelor se apropie de unitate definind astfel o tot mai bună îndepărtare a sarcinii organice introduse (fig. 4).

În toate instalațiile, nămolul activ dezvoltat a avut caracteristici asemănătoare atît din punctul de vedere al conținutului său în substanțe volatile (valori medii de 89%), cît și din punctul de vedere al caracteristicilor de sedimentare: indicele volumului de nămol cu valori medii cuprinse între 230—260 ml/g indicînd un nămol umflat, ușor.

Din punctul de vedere al biocenozei nămolurilor active, se observă îmbunătățirea acesteia pe măsura creșterii încărcării organice pe domeniul experimentat.

Caracterul biocenozelor stabilizate la încărcările cele mai mari a fost mai complex față de al celorlalte, atît ca varietate a speciilor, cît și ca număr de indivizi.

Producția de nămol excedentar

În instalația care a funcționat la cea mai mică încărcare nu s-a observat producție de nămol excedentar, concentrația de substanțe volatile avînd tendința de a scădea sau de a se menține constantă. Situația se datorează autolizării nămolului activ, autolizare determinată de insuficiența materialului organic asimilabil disponibil.

Pentru celelalte trei instalații, în ordinea crescătoare a încărcării organice introduse, vitezele de creștere a nămolului activ au fost 0,16, 0,32 și 0,45 g.s.v/g CBO_5 îndepărtat. zi.

Necesarul de oxigen

Din determinări respirometrice în prezența apei reziduale și în sistem endogen s-au stabilit valoarea oxigenului consumat pe unitatea de substanță organică îndepărtată (0,9 g/g) respectiv valoarea oxigenului consumat de unitatea de nămol activ pe zi (0,18 g/g/zi) [6].

Folosind aceste valori s-a calculat necesarul de oxigen pentru diferite încărcări, ajungîndu-se la valori cuprinse între 1,1 și 1,5 g O_2/g CBO_5 îndepărtat.

Necesarul de elemente nutritive

Pornindu-se de la relațiile:

$$\frac{CBO}{N} = \frac{100}{5} \text{ și } \frac{CBO}{P} = \frac{100}{1}$$

Se calculează necesarul de azot și fosfor pentru litrul de apă reziduală influentă.

Pentru instalațiile urmărite aceste valori au fost:

Instalația nr.	CBO_5 influent med. (mg O_2/l)	N necesar (mg/l)	P necesar (mg/l)
1	166	8,5	1,7
2	346	17,5	3,5
3	657	33,0	6,6
4	943	47,5	9,5

În urma determinărilor de azot și de fosfor în apa reziduală brută, găsindu-se concentrații mici din aceste elemente, s-a considerat că asigurarea dozelor necesare bunei desfășurări a procesului biologic trebuie realizată exclusiv prin aport exogen.

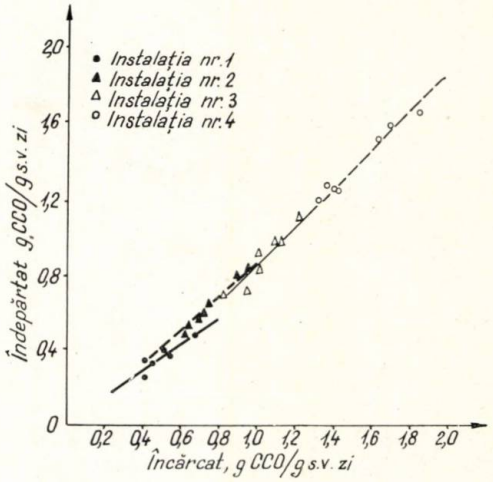


Fig. 4. Relația între încărcarea introdusă și cantitatea de substanțe organice îndepărtate zilnic pe unitatea de nămol activ (valori exprimate în CCO).

Transferul de oxigen

Determinarea coeficientului de transfer α a fost efectuată pentru două sisteme de aerare: insuflare de aer și agitare de suprafață.

Valorile obținute: 0,56 pentru insuflare de aer și 0,65 pentru agitare mecanică de suprafață, demonstrează că transferul oxigenului în apa epurată biologic are loc în condiții mai bune în cazul celui de al doilea sistem de aerare (fig. 5, tab. 3).

Tabela 3

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND TRANSFERUL DE OXIGEN PENTRU CELE DOUĂ SISTEME DE AERARE EXPERIMENTATE

Timp (min)	Apă curată			Apă epurată			Coeficient
	conc. O_2 (mg/l)	deficit de oxigen C_s—C	ln (C_s—C)	conc. O_2 (mg/l)	deficit de oxigen C_s—C	ln (C_s—C)	
Insuflare de aer (temperatura apei: 27°C; C_s la 27°C = 8,07 mg/l)							
0	2,31	5,76	1,7509	3,77	4,30	1,4586	$K_{au} = 0{,}0550$ min^{-1}
2	2,88	5,19	1,6467	4,24	3,83	1,4329	$K_{ac} = 0{,}0975$ min^{-1}
4	3,70	4,37	1,4748	4,62	3,45	1,2384	$\alpha = 0{,}564$
6	4,46	3,61	1,2837	5,10	2,97	1,0886	
8	5,05	3,02	1,1053	5,43	2,64	0,9708	
10	5,87	2,20	0,7885	5,57	2,50	0,9163	
Agitarea mecanică de suprafață (temperatura apei = 26,5°C; C_s la 26°C = 8,14 mg/l							
0	5,01	3,13	1,1410	2,37	5,77	1,7527	$K_{au} = 0{,}2375$ min^{-1}
2	6,55	1,59	0,4637	5,18	2,96	1,0852	$K_{ac} = 0{,}3625$ min^{-1}
4	7,38	0,76	—0,2745	6,44	1,70	0,5306	
6	7,82	0,32	—1,1394	6,71	1,43	0,3577	$\alpha = 0{,}655$
8	7,92	0,22	—1,5141	7,03	1,11	0,1044	
10	7,89	0,25	—1,3863	7,05	1,09	0,0862	

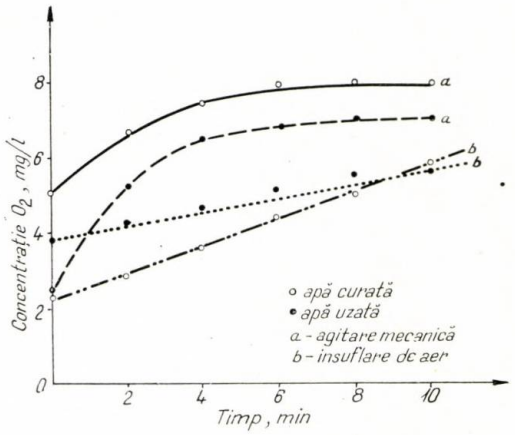


Fig. 5. Variația comparativă a concentrației oxigenului dizolvat în apa curată și apa epurată pentru cele două sisteme de aerare.

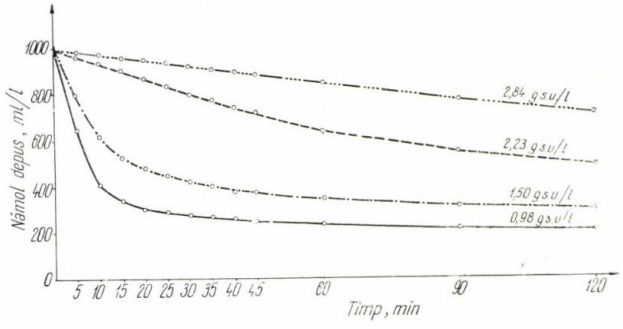


Fig. 6. Curbele de sedimentare volumetrică a nămolului activ la diferite concentrații ale sale.

Caracteristicile de sedimentare ale nămolului activ

Curbele volumului de sedimentare — tasare s-au determinat pentru diferite concentrații ale nămolului activ, funcție de care fenomenul decurge diferit. Pentru concentrații peste 2 g/l tasarea nămolului este lentă, pe cînd în domeniul de concentrații 1,0—1,5 g/l viteza de deplasare a suprafeței de separare apă — nămol este mai mare (fig. 6).

Date fiind aceste caracteristici ale nămolului activ, pentru o bună sedimentare în decantorul secundar, se impune ca necesară menținerea unei concentrații a lui de aproximativ 2 g/l.

Concluzii

Rezultatele testelor preliminare au fost confirmate de cercetările ulterioare: cele mai bune randamente de epurare (85% CCO îndepărtat și 97% CBO îndepărtat) au fost obținute în condiții de încărcare organică mare: 0,74 și 1,08 g CBO_5/g.s.v. zi.

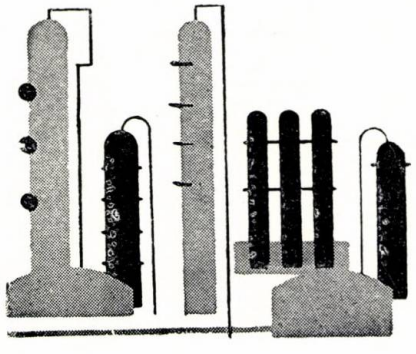
La aceste încărcări rata creșterii nămolului activ a fost de 0,3—0,4 g.s.v/g CBO_5 îndepărtat. zi.

Cel mai potrivit sistem de aerare a rezultat a fi agitarea mecanică de suprafață.

Avîndu-se în vedere, ca factor limitativ, concentrația nămolului activ ce trebuie menținută pentru realizarea unei bune sedimentări, încărcarea organică optimă în epurarea apei studiate se consideră 0,7 g CBO_5/g.s.v./zi., respectiv 1,0 g CCO/g.s.v./zi.

Bibliografie

1. Bhatla, M. N., Stak, V. T. Jr. și Weston, R. F. Design of Wastewater Treatment Plants from Laboratory Data, J.W.P.C.F., **38** april. 1966.
2. Eckenfelder, W. W. Theory of Biological Treatment of Trade Wastes, J.W.P.C.F., **39**, febr. 1967.
3. Keshavan, K., Behn, V. C. și Ames, W. F. Kinetics of Aerobic Removal of Organic Wastes, Journal of the Sanit. Engineering Division, Proc. ASCE, **90**, nr. SA – 1, febr. 1964.
4. Mancini, J. L. și Barnhart, E. L. Design of Aerated Systems for Industrial Waste Treatment, J.W.P.C.F., **39**, iun. 1967.
5. Popescu, V. Determinarea în laborator a unor parametri pentru proiectarea instalațiilor de epurare cu nămol activ, ISCIFGA – 1969
6. Vaicum, L. Metodologia cercetării în laborator a tratabilității apelor uzate prin procedeul cu nămol activ, ISCIFGA – 1969.



C. Firoiu şi O. Iulian

STUDIUL UNOR INHIBITORI DE COROZIUNE ÎN SOLUŢII DE ACID SULFURIC ŞI ACID CLORHIDRIC

În combaterea coroziunii, inhibitorii îşi găsesc o largă aplicaţie, mai ales în sistemele care lucrează cu soluţii al căror volum este constant sau parţial reînnoit. De asemenea, inhibitorii de coroziune se folosesc cu succes în operaţia de decapare a metalelor în acizi minerali. În prezenţa acestor substanţe, acizii dizolvă bine oxizii şi crustele şi atacă, în foarte mică măsură, metalul de bază. În lipsa inhibitorilor, însă, o mare parte din acid se consumă în procesul de dizolvare a metalului. De exemplu, la decaparea oţelului carbon numai 20% din cantitatea totală de acid sulfuric se foloseşte pentru îndepărtarea oxizilor, restul consumîndu-se inutil pentru dizolvarea metalului, ajungîndu-se astfel la o pierdere în acid şi metal [1].

Mecanismul acţiunii unui număr important de inhibitori constă în adsorbţia lor pe suprafaţa metalului şi apoi frînarea proceselor anodice sau catodice [2,3], sau frînarea simultană a ambelor procese [4,5].

Apartenenţa unei substanţe clasei de inhibitori anodici sau catodici depinde nu numai de natura acesteia, ci şi de sarcina suprafeţei metalice, adică de valoarea aşa-numitului potenţial de sarcină nulă al porţiunilor anodice şi catodice de pe suprafaţa metalului care se corodează [6]. Pe porţiunile încărcate pozitiv se vor adsorbi inhibitorii cu sarcina negativă (anionii); dimpotrivă pe o suprafaţă încărcată negativ se vor adsorbi inhibitorii cu sarcina pozitivă (cationii). În cazul că sarcina suprafeţei metalice este aproape de valoarea zero, se vor adsorbi preferenţial inhibitorii a căror molecule nu se disociază.

Protecţia anticorosivă a fierului şi a aliajelor lui în medii acide este o problemă de o deosebită importanţă practică. În urma cercetărilor efectuate au fost propuşi diferiţi inhibitori, dintre care se menţionează: tioureea şi derivaţii ei [9,10], unele amine [11], acidul benzoic şi derivaţii lui [12], fosfaţii, arseniaţii şi silicaţii [13].

În lucrarea de faţă sînt prezentate rezultatele experimentale privind inhibarea coroziunii oţelului carbon în soluţii de acizi sulfuric şi clorhidric în prezenţa unor inhibitori din grupa aminelor obţinuţi în ţară.

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Experienţele au fost efectuate pe probe confecţionate din tablă de oţel carbon OL 38 decapată.

Soluţiile corosive, cărora li s-au adăugat inhibitorii studiaţi, sînt prezentate în tabela 1.

Comportarea la coroziune a oţelului carbon în mediile menţionate s-a studiat cu ajutorul a două metode de cercetare: gravimetrică şi electrochimică.

Probele, pentru ambele metode, au fost supuse următoarelor operaţii de pregătire: şlefuirea cu şmirghel de fineţe zero, degresarea cu sodă, spălarea cu apă şi uscarea cu hîrtie de filtru.

Cercetarea gravimetrică, foarte mult folosită în tehnica de laborator, a constat în menţinerea în condiţii statice a probelor cîntărite în soluţiile corosive respective, conţinute în pahare cu capacitatea de 400 ml. Majoritatea determinărilor au fost făcute la 20°C, şi numai pentru două soluţii ele au fost efectuate şi la temperatura de 40°C. Pentru fiecare determinare s-au luat cîte trei probe, în diagrame trecîndu-se valoarea medie a pierderilor în greutate a acestora. Intervalul de timp după care probele au fost scoase

Tabela 1

COMPOZIŢIA MEDIILOR COROSIVE EXPERIMENTATE

Nr. crt.	Inhibitorul folosit, g/l	Soluţia de acid sulfuric de concentraţie, N:			Soluţia de acid clorhidric de concentraţie, N:		
		0,1	1	3	0,1	1	5
1	Sintam 58	0,1; 0,5; 1,0.	0,1; 0,5; 1,0	0,1; 0,5; 1,0	—	—	—
2	Sintam 58.20	0,1; 0,5; 1,0.	0,1; 0,5; 1,0	0,1; 0,5; 1,0	—	—	—
3	Sintam 54.7	—	—	—	0,1; 0,5; 1,0	0,1; 0,5; 1,0	0,1; 0,5; 1,0
4	Sintam 44.7	—	—	—	0,1; 0,5; 1,0	0,1; 0,5; 1,0	0,1; 0,5; 1,0

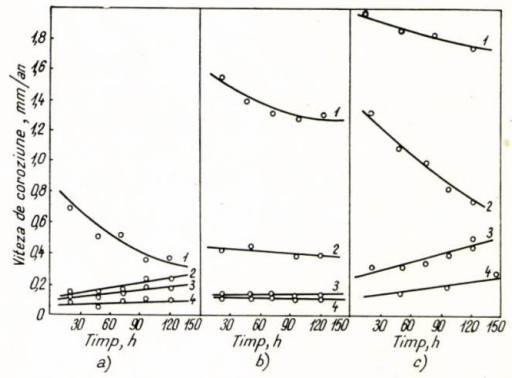


Fig. 1. Variaţia vitezei de coroziune în timp a oţelului carbon, în soluţiile 0,1 N H_2SO_4 (a), 1 N H_2SO_4 (b) şi 3 N H_2SO_4 (c), în lipsa şi în prezenţa inhibitorului Sintam 58:

1 — fără inhibitor; *2* — 0,1 g/l inhibitor; *3* — 0,5 g/l inhibitor; 1,0 g/l inhibitor.

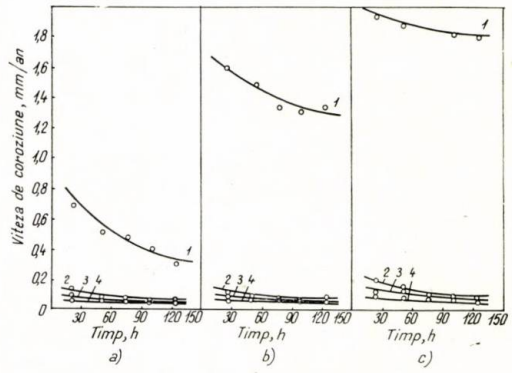


Fig. 2. Variaţia vitezei de coroziune în timp a oţelului carbon în soluţiile 0,1 N H_2SO_4 (a), 1 N H_2SO_4 (b) şi 3 N H_2SO_4 (c) în lipsa şi în prezenţa inhibitorului Sintam 58.20:

1 — fără inhibitor; *2* — 0,1 g/l inhibitor; *3* — 0,5 g/l inhibitor; 1,0 g/l inhibitor.

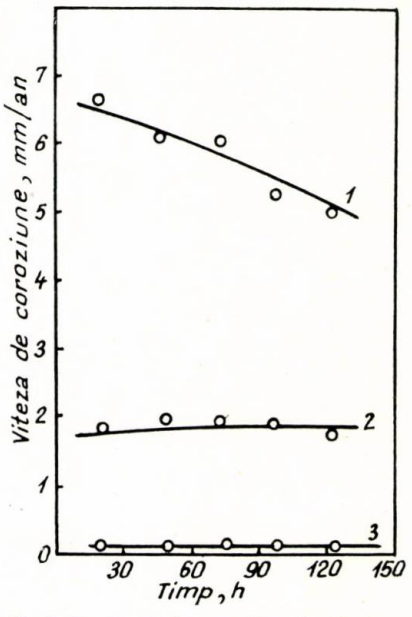


Fig. 3. Variaţia vitezei de coroziune în timp a oţelului carbon în sol. 3 N H_2SO_4 în lipsa şi în prezenţa inhibitorilor Sintam 58 şi Sintam 58.20 la temperatura de 40°C:

1 — fără inhibitor; *2* — 0,5 g/l Sintam 58; *3* — 0,5 g/l Sintam 58.20.

din soluţii, în vederea recîntăririi lor, a variat între 24 şi 48 ore.

Cercetarea electrochimică a constat în trasarea curbelor de polarizaţie anodică şi catodică cu ajutorul datelor obţinute prin metoda potenţiostatică de determinare a potenţialelor de electrod.

II. REZULTATELE EXPERIMENTALE ŞI INTERPRETAREA LOR

1. Determinările în acid sulfuric

Rezultatele experimentale obţinute la 20°C prin metoda gravimetrică pentru inhibitorii Sintam 58 şi Sintam 58.20 în soluţiile 0,1; 1,0 şi 3,0 N H_2SO_4 sînt date sub formă de diagramă în figurile 1 şi 2. În soluţii 3 N H_2SO_4 cei doi inhibitori au fost experimentaţi şi la temperaturi de 40°C, pentru concentraţia de 0,5 g/l (fig. 3).

În tabela 2 sînt date eficacităţile celor doi inhibitori studiaţi în soluţiile de acid sulfuric calculate cu relaţia:

$$\eta = \frac{g_1 - g_2}{g_1} 100$$

unde:

g_1 este pierderea în greutate a metalului în lipsa inhibitorului;

g_2 — pierderea în greutate a metalului în prezenţa inhibitorului.

Tabela 2

EFICACITĂŢILE INHIBITORILOR SINTAM 58 ŞI SINTAM 58.20 ÎN SOLUŢII DE ACID SULFURIC DUPĂ 100 ORE DE ATAC

Concentraţia acidului sulfuric, N	Eficacitatea inhibitorului (η), %					
	Sintam 58, g/l			Sintam 58.20, g/l		
	0,1	0,5	1	0,1	0,5	1
0,1	45	61	78	88	89	91
1	69	82	91	94	95	96
3	56	75	88	97	97	98

Din rezultatele experimentale prezentate rezultă următoarele:

— adăugarea inhibitorilor reduce sensibil viteza de coroziune a oţelului începînd chiar de la concentraţia de 0,1 g/l;

— creşterea concentraţiei acidului provoacă, în cazul inhibitorilor Sintam 58, o uşoară creştere a vitezelor de coroziune; pentru inhibitorul Sintam 58. 20, vitezele de coroziune cresc în foarte mică măsură, în cele trei soluţii de acid;

— inhibitorul Sintam 58.20 micşorează viteza de coroziune într-o măsură mai mare decît Sintam 58;

— inhibitorul Sintam 58.20 are o eficacitate ridicată chiar la concentraţia de 0,1 g/l (88—97%);

— temperatura micşorează sensibil eficacitatea inhibitorului Sintam 58 şi practic nu o modifică pe aceea a inhibitorului 58.20.

Rezultatele experimentale obţinute la 20°C prin metoda electrochimică sînt prezentate în diagramele din figurile 4 şi 5.

Diagramele cu curbele de polarizaţie pun în evidenţă următoarele:

— inhibitorii încercaţi măresc polarizaţia, ceea ce

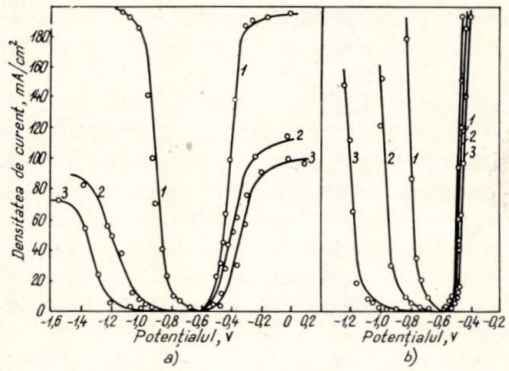


Fig. 4. Curbele de polarizație anodică și catodică a oțelului carbon în sol. 0,1 N H_2SO_4 (a) și 1 N H_2SO_4 (b) în lipsa și în prezența inhibitorului Sintam 58:
1 — fără inhibitor; *2* — 0,1 g/l inhibitor; *3* — 1 g/l inhibitor.

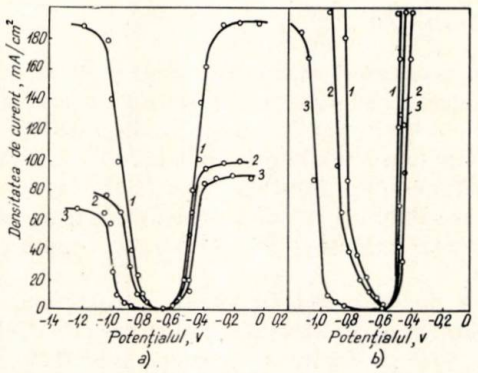


Fig. 5. Curbele de polarizație anodică și catodică a oțelului carbon în sol. 0,1 N H_2SO_4 (a) și 1,0 N H_2SO_4 (b) în lipsa și în prezența inhibitorului Sintam 58.20:
1 — fără inhibitor; *2* — 0,1 g/l inhibitor; *3* — 1,0 g/l inhibitor.

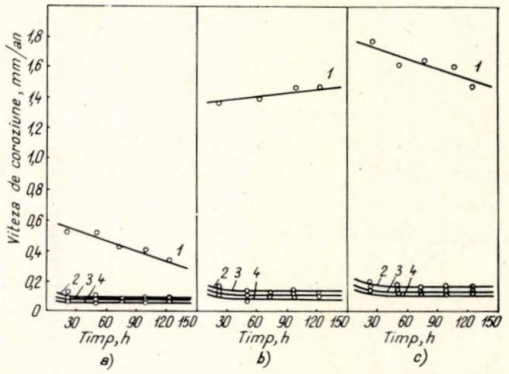


Fig. 6. Variația vitezei de coroziune în timp a oțelului carbon în soluțiile 0,1 N HCl (a), 1 N HCl (b) și 5 N HCl (c) în lipsa și în prezența inhibitorului Sintam 54.7:
1 — fără inhibitor; *2* — 0,1 g/l inhibitor; *3* — 0,5 g/l inhibitor 1,0 g/l inhibitor.

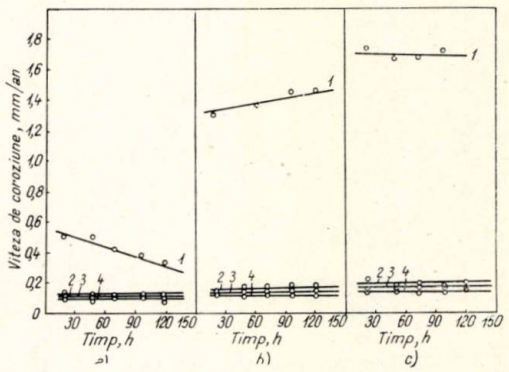


Fig. 7. Variația vitezei de coroziune în timp a oțelului carbon în soluțiile 0,1 N HCl (a), 1,0 N HCl (b) și 5 N HCl (c) în lipsa și în prezența inhibitorului Sintam 44.7:
1 — fără inhibitor; *2* — 0,1 g/l inhibitor; *3* — 0,5 g/l inhibitor; 1,0 g/l inhibitor.

confirmă micșorarea vitezelor de coroziune determinate pe cale gravimetrică;

— inhibitorul Sintam 58.20 provoacă o creștere a polarizației într-o măsură mai mare decît Sintam 58, acest lucru fiind în deplină concordanță cu rezultatele gravimetrice;

— deoarece polarizațiile catodice sînt cu mult mai mari decît cele anodice, rezultă că inhibitorii Sintam 58 și Sintam 58.20 acționează ca inhibitori catodici.

2. **Determinările în acid clorhidric**

Rezultatele experimentale obținute la 20°C cu inhibitorii Sintam 54.7 și 44.7 în soluțiile 0,1; 1,0 și 5 N HCl sînt prezentate în diagramele din figurile 6 și 7. Pentru soluția 5 N HCl, inhibitorii au fost încercați și la temperatura de 40°C (fig. 8).

În tabela 3 sînt prezentate eficacitățile inhibitorilor Sintam 54.7, Sintam 44.7 după 100 ore de expunere în mediul corosiv la temperatura de 20°C. Se constată că ele variază între 76 și 93%.

Pe baza rezultatelor experimentale prezentate se pot face următoarele constatări:

— ambii inhibitori scad sensibil viteza de coroziune a oțelului carbon în acid clorhidric;

— influența favorabilă a celor doi inhibitori este practic aceeași pentru toate concentrațiile încercate;

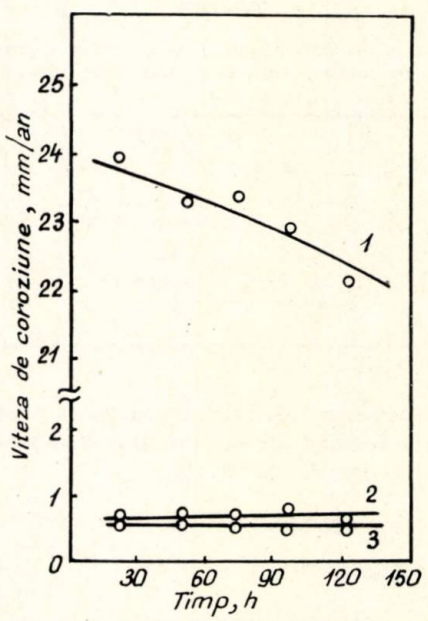


Fig. 8. Variația vitezei de coroziune în timp a oțelului carbon în sol. 5 N HCl, în lipsa și în prezența inhibitorilor Sintam 54.7 și Sintam 44.7, la temperatura de 40°C:
1 — fără inhibitor; *2* — 0,5 g/l Sintam 54.7; *3* — 0,5 g/l Sintam 44.7

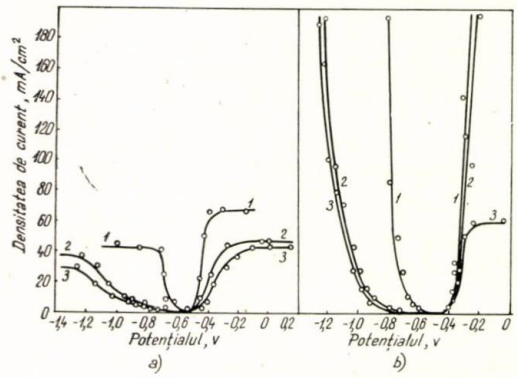


Fig. 9. Curbele de polarizare anodice și catodice a oțelului carbon în sol. 0,1 N HCl (a) și 1,0 N HCl (b), în lipsa și în prezența inhibitorului Sintam 54.7:
1 — fără inhibitor; *2* — 0,1 g/l inhibitor; *3* — 1,0 g/l inhibitor.

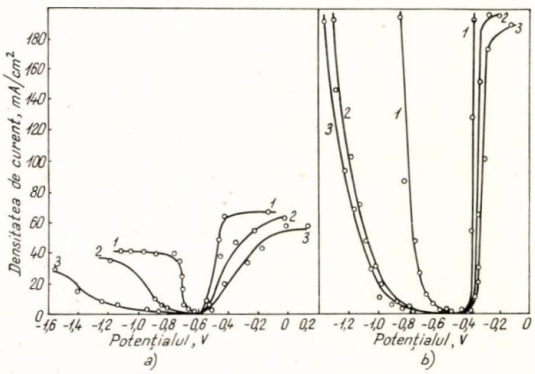


Fig. 10. Curbele de polarizare anodică și catodică a oțelului carbon în sol. 0,1 N HCl (a) și 1 N HCl (b), în lipsa și în prezența inhibitorului Sintam 44.7:
1 — fără inhibitor; *2* — 0,1 g/l inhibitor; *3* — 1,0 g/l inhibitor.

Tabela 3

EFICACITATEA INHIBITORILOR SINTAM 54.7 ȘI SINTAM 44.7 ÎN SOLUȚII DE ACID CLORHIDRIC DUPĂ 100 ORE DE ATAC

Concentrația acidului clorhidric, N	Eficacitatea inhibitorilor (η), %					
	Sintam 54.7, g/l			Sintam 44.7, g/l		
	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,0
0,1	76	77	78	73	74	72
1	89	90	94	78	90	86
5	92	91	93	92	92	93

— temperatura mărește într-o măsură relativ mică viteza de coroziune (de la circa 0,15 mm/an la 20°C la circa 0,6 mm/an la 40°C);

— eficacitatea de inhibare a celor două substanțe atinge valori convenabile pentru practică.

Curbele de polarizare, anodică și catodică a probelor de oțel la temperatura de 20°C cînt prezentate în figurile 9 și 10.

Studiul electrochimic al coroziunii oțelului carbon în acid clorhidric, în prezența inhibitorilor Sintam 54.7 și Sintam 44.7, duce la următoarele constatări:

— creșterea sensibilă a polarizației, ceea ce explică reducerea considerabilă a vitezei de coroziune a oțelului în prezența celor doi inhibitori;

— pentru o concentrație dată a inhibitorului, influența favorabilă a acestuia scade cu concentrația acidului;

— polarizația catodică cu mult mai mare decît polarizația anodică, în special în soluția mai concentrată, atestă că inhibitorii încercați se manifestă ca inhibitori catodici.

III. CONCLUZII

Din examinarea rezultatelor experimentale privind coroziunea oțelului carbon în soluții de acid sulfuric și acid clorhidric rezultă următoarele concluzii:

1. Cei patru inhibitori studiați, doi în soluții de acid sulfuric și doi în soluții de acid clorhidric, acționează ca inhibitori catodici. Acest mecanism este pus în evidență de curbele de polarizație trasate potențiostatic.

2. Reduc considerabil viteza de coroziune inhibitorul Sintam 58.20 pentru acidul sulfuric și inhibitorii Sintam 54.7 și Sintam 44.7 pentru acidul clorhidric.

3. Eficacitatea ridicată a inhibitorilor Sintam 58.20, Sintam 44.7 și Sintam 54.7 se manifestă începînd chiar de la concentrația de 0,1 g/l.

4. Inhibitorii studiați pot fi întrebuințați cu rezultate bune și la decaparea metalelor în cei doi acizi minerali.

Bibliografie

1. Clifton, D. și Wainwright, P. Corrosion, prevention & control **8,** nr. 12, 1965, p. 12.
2. Evans, U. R. Metallic Corrosion, Pasivity and Protection, London, 1948, p. 534.
3. Horner, L. Korrosion **16,** 1963, p. 57.
4. Cavallaro, L., Felloni, L. și Trabanelli, F. G. Electrochim. Acta **3,** 1964, p. 485.
5. Hoar, T. P. și Holliday, D. R. J. Appl. Chem. **3,** 1953, p. 502.
6. Tomașov, N. D. Teoria korozzii i zascit. metallov, Moscova, 1959.
7. Yofa, Z. A. Second European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara **151,** 1965.
8. Machu, W. și Morcos, H. J. Werkstoffe Korrosion, **11,** 1960, p. 81.
9. Fedorov, Iu. V., Uzliuk, M. V. și Zelenin, V. M. Zascit. Metal., **6,** nr. 3, 1970, p. 311–314.
10. Antropov, L. L., Vrzhozek, C. G., Dremova, G. I., Panascenko, V. F., Pogrebova, I. S. Zascit. Met. **6,** nr. 4, 1970, p. 440–442.
11. * * * Nakagarwa Satoru, Hashizume Genzo, Denki Kagaku, Oyobi Kogyo, Butsuri Kagaku, **37,** nr. 8, 1969, p. 598–602.
12. * * * Wissenberg Herman, U.S. Pat. 3477861 (Cl 106–14), 1969.
13. Szklarska-Smialowska Suzanna, Mankowski, J., Brit Corros. J. 4 nr. 3, 1969, p. 271–275.

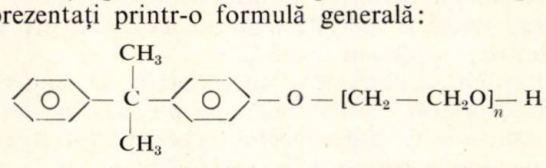
I. Hogea, G. Ioniță O. Landauer și V. Părăușeanu

Determinarea gradului de etoxilare a paracumilfenolului etoxilat prin spectrofotometria de absorbție în I. R.

Dintre agenții activi de suprafață, în ultimul timp au căpătat o mare importanță, agenții activi de suprafață neionici polioxietilenici, printre care se integrează și cei care au la bază alchilfenolii și alcoolii grași. Dintre aceste două clase, mai importanți din punct de vedere practic sînt cei care se obțin pornind de la alchilfenoli, datorită prețului de cost mai scăzut și tehnologiei de fabricare relativ mai simple. Dezavantajul principal al acestor tipuri de agenți activi de suprafață constă, în primul rînd, în faptul că au un grad redus de biodegradare [1], determinat de prezența unui lanț alchil ramificat, legat de ciclul benzenic, care împiedică atacul oxigenului biologic, precum și de existența unui nucleu benzenic, care este mai rezistent la oxidarea biochimică decît alte grupări chimice. Lanțul polioxietilenic este, însă, total biodegradat la glicol și apă, iar glicolul, la rîndul său este transformat în bioxid de carbon și apă [2].

Deși alchilfenolii polioxietilați nu sînt integral biodegradabili, ponderea lor a crescut continuu în industria agenților activi de suprafață neionici, și în ultimul timp au apărut unele produse noi, dintre care se menționează: aducții polioxietilenice ai *p*-cumilfenolului [3]. Obținerea acestor aducți s-a realizat prin cataliză bazică, indicată, de altfel, și pentru polietoxilarea altor alchilfenoli [4, 5] și aplicată de P e r i la sinteza cumilfenolului [3].

Aducții polioxietilenici ai *p*-cumilfenolului pot fi reprezentați printr-o formulă generală:



în care: n = 2...36 și reprezintă numărul de molecule de etilenoxid prezente în lanțul poliglicolic.

Partea hidrofobă a compusului oxietilenic constă în radicalul *p*-cumilfenoxid, iar partea hidrofilă a macromoleculei o constituie radicalul polioxietilenic.

Pentru determinarea gradului de etoxilare a agenților activi de suprafață neionici de tipul alchilfenolilor prin metoda spectrofotometrică de absorbție în I.R., unii autori au folosit valorile extincțiilor a două maxime de absorbție, unul aparținînd părții hidrofobe și altul părții hidrofile a moleculei [6, 7].

În această lucrare, autorii și-au propus să adapteze această metodă pentru determinarea gradului de etoxilare a aducților oxietilenici ai *p*-cumilfenolului. În acest scop s-au folosit probe de produse obținute în laborator, ca produse comerciale cu grad mediu de etoxilare, fără o purificare sau o fracționare suplimentară. În aceste condiții, nu se va putea vorbi despre specii omogene moleculare cu *n* numere întregi obținute prin alte metode de sinteză specifice [4, 5], ci despre cumilfenol polioxietilat cu grad mediu de polimerizare, n = 2... 26, și în care spectrele de absorbție în infraroșu reprezintă o sumă a speciilor moleculare dispersate dintr-un produs cu grad de polimerizare mediu.

Partea experimentală

Principiul metodei

Pentru determinarea gradului de etoxilare a paracumilfenolului etoxilat, s-a evitat trasarea unei curbe de calibrare prin luarea în considerație a valorilor absolute ale extincției unui maxim de absorbție din partea hidrofilă a moleculei, pentru a nu fi legați în continuare de o grosime fixă a stratului absorbant cît, și pentru a elimina erorile care ar putea să apară datorită variației absorbției de fond, de la o probă la alta, în domeniul I.R.

Pentru trasarea curbei de calibrare s-a folosit, în consecință, valoarea raportului extincțiilor a două maxime de absorbție, unul din partea hidrofilă și altul din partea hidrofobă a moleculei.

Maximul de absorbție din partea hidrofilă este cel de la 9 μ, atribuit legăturii eterice C — O — C, iar maximul de absorbție din partea hidrofobă este cel de la 14,3 μ, atribuit vibrației CH din nucleul benzenic.

Datorită faptului că pînă la un anumit grad de etoxilare probele sînt lichide, iar mai departe probele sînt solide, s-au trasat două curbe de calibrare: una pentru aducții *p*-cumilfenolului între 0 și 17 moli oxid de etilenă și alta pentru aducții *p*-cumilfenolului între 17 și 40 moli oxid de etilenă. Pentru a nu se lucra cu grosimi de strat foarte mici, greu de realizat, s-a utilizat ca solvent sulfura de carbon. Coroborarea datelor experimentale s-a făcut prin metode chimice, pentru indicele de oxidril și indicele de refracție [8, 9], iar extincțiile s-au citit prin metoda liniei de bază.

Aparatură folosită

S-au utilizat spectrofotometru de absorbție în I.R. tip Leitz, model III-B; cuve cu grosimea stratului absorbant de 0,04 mm și cuve cu grosimea stratului absorbant de 0,256 mm.

Condițiile de înregistrare

Domeniul de înregistrare a spectrelor a fost cuprins între 7,5 și 16 μ; rețeaua de difracție folosită a fost

Tabela 1

VARIAȚIA RAPORTULUI E_1/E_2 CU GRADUL DE ETOXILARE A PROBELOR LICHIDE DE p-CUMILFENOL ETOXILAT

Nr. crt.	Concentrație	Grad de etoxilare	E_1	E_2	E_1/E_2	Indice de OH n_{OH}	Greutatea moleculară	Indice de refracție	Tensiunea superficială dyn/cm 0,1%	Vîscozitatea, 100°C
1.	6	2 moli	0,330	0,329	1	186,1	302	1,5173	39,15	10,56
2.	6	5 moli	0,41	0,295	1,38	128,7	436	1,5107	39,16	12,18
3.	6	8,2 moli	0,495	0,239	2,06	99,5	563	1,4999	41,6	13,80
4.	6	10,7 moli	0,523	0,204	2,56	80,5	697	1,4885	44,4	17,03
5.	6	14,0 moli	0,568	0,171	3,31	67,7	830	1,4865	45,9	18,04
6.	6	16,77 moli	0,599	0,150	4,0	56,1	1000	1,4821	48,2	20,96

Tabela 2

VARIAȚIA RAPORTULUI E_1/E_2 CU GRADUL DE ETOXILARE A PROBELOR SOLIDE DE *p*-CUMILFENOL ETOXILAT

Nr. crt.	Concentrație	Grad de etoxilare	E_1	E_2	E_1/E_2	Indice de OH n_{OH}	Greutatea moleculară	Indice de refracție	Viscozitatea 100°C
1	1	20,56	0,580	0,092	6,3	50,3	1 117	1,4775	22,4
2	1	23,62	0,600	0,080	7,5	44,9	1 250	1,4740	23,3
3	1	32,57	0,580	0,060	9,58	34,5	1 613	1,4706	30
4	1	35,33	0,600	0,061	9,85	31,75	17 680	1,4696	30,5
5	1	37,96	0,618	0,057	10,8	29,85	1 800	1,4670	34,6
6	1	41,55	0,560	0,05	11,2	27,5	2 040	1,4668	35,3

cea cu 75 striațiuni/mm: amplificarea 2,8; atenuarea 5, programul de fantă 3 și viteza de înregistrare 1,2 min/μ.

Ca reactivi s-a folosit sulfura de carbon.

Trasarea curbei de calibrare

Pentru trasarea curbei de calibrare s-au folosit cîte șase etaloane, atît pentru probele lichide, cît și pentru cele solide. Aceste etaloane au fost preparate și caracterizate în laborator prin metode chimice. Din ele au fost preparate probe cu concentrații cunoscute în sulfură de carbon, ale căror principale caracteristici sînt prezentate în tabelele 1 și 2. Probele obținute s-au înregistrat imediat după cîntărire, în domeniul spectral cuprins între 7,5 μ și 16 μ.

Pentru a se obține probele preparate din etaloanele solide, este necesar ca acestea să fie încălzite puțin, pînă la 50°C, iar după aceea să se completeze din nou cu solvent, dacă eventual s-a evaporat. Se citesc apoi extincțiile E_1 și E_2 la lungimile de undă de 9 μ și, respectiv, 14,3 μ prin metoda liniei de bază și se calculează raportul E_1/E_2. Se reprezintă apoi grafic raportul E_1/E_2 în funcție de gradul de etoxilare.

Modul de lucru pentru analizele curente

Proba de analizat se dizolvă în sulfură de carbon în proporție de 1%, dacă este solidă, și în proporție de 6% dacă este lichidă, și se înregistrează spectrul în condițiile în care s-au înregistrat probele pentru trasarea curbelor de calibrare.

Se citește apoi extincțiile, și cu ajutorul curbei de calibrare se determină gradul de etoxilare.

Concluzii

Reproductibilitatea metodei și precizia în raport cu metodele chimice prin care se determină curent, gradul de etoxilare a produselor tensioactive neionice a fost determinată prin analiza în paralel a unui lot de 10 probe și s-au constatat abateri între limitele de $\pm$ 3% între determinările realizate pe cale chimică și spectrofotometrică.

Avantajul metodei spectrale constă, însă, în operativitatea și reproductivitatea metodei, care sînt superioare metodelor chimice.

Rezultatele obținute în condițiile în care sînt prezente în sistem cantități mari de produse secundare din categoria polietilenglicolului prezintă abateri care fac metoda inutilizabilă în aceste condiții.

Bibliografie

1. Sawyer, C. N., Bogan, R. H. și Simpson, J. R. În: Ind. Eng. Chem, **49**, 1956, p. 236.
2. Osburn, O. W. și Benedict, J. H. În: J. Am. Oil. Chemists, Soc. **43**, 1966, p. 141.
3. Peri, P. În: Revista italiana della sostanze grase, **43**, 1966, p. 166.
4. Malkemus, J. D. În: J. Am. Oil. Chemists Soc. **33**, 1956, p. 571.
5. Mansfield, R. C., Locke, J. E. și Booman, K. A. În: I. Am. Oil Chemists Soc., **38**, 1961, p. 289.
6. Von Glassman, Chr. și Maennchen, K. În: Fette, Seifen ustrichmittel **65**, nr. 9, 1963, p. 741.
7. Hummel, D. Identification and analysis of surfaceactive agents by infrared and chemical methods, Wiley-Interscience, New-York, 1962, p. 141.
8. Fleming, J. În: J. Soc. Cosmetic chemists **17**, 1966, p. 625.
9. Meyerhoff, G. În: J. Polymer Sei. 1965, p. 2 707.

□ □ □

M. Toader şi Elena Chivulescu

DETERMINAREA AMINELOR ALIFATICE PRIN METODA GAZ—CROMATOGRAFICĂ

Separarea aminelor alifatice constituie preocuparea analizei fizico-chimice moderne. Metodele clasice de determinare a aminelor prin titrare nu satisfac cerinţele actuale, deoarece nu corespund în privinţa preciziei şi integrităţii informaţiilor.

Găsirea unor metode adecvate de caracterizare a aminelor a constituit subiectul multor lucrări [1—4].

Din studiul literaturii reiese că, utilizînd cromatografia de gaze pentru separarea unor amestecuri de amine, se pot obţine rezultate bune. Janak, Novak şi Zöllner [5] au studiat posibilităţile de separare a unui amestec de etilamină, amoniac şi apă.

Separarea gaz-cromatografică a aminelor prezintă o serie de dificultăţi legate de polaritatea lor, de apariţia unor picuri asimetrice în cromatogramă. Aceste zone asimetrice sînt întîlnite, mai ales, la amoniac şi derivaţii monoalchilici, datorită absorbţiei puternice la suprafaţa absorbantului.

În această lucrare s-a urmărit separarea unui amestec de amoniac, metilamină, etilamină, izopropilamină, diizopropilamină, dietilamină, trietilamină şi apă, utilizînd faze staţionare cu polarităţi diferite.

Partea experimentală

Determinările s-au efectuat pe un cromatograf analitic Carlo Erba tip GT 200, utilizînd detector de conductibilitate termică sau flacără cu ionizare.

Drept gaz purtător s-a folosit hidrogenul, cînd s-a lucrat cu conductibilitate termică, şi azotul, cînd s-a folosit flacără cu ionizare.

Temperatura de lucru la coloană a fost programată sau izotermă.

Pentru introducerea probelor s-a folosit o microsiringă Hamilton de 10 μl.

Încercările s-au efectuat pe următoarele coloane cromatografice:

I Trietanolamină/Chromosorb P;
II Trietanolamină + dinonilftalat/Celită C_{22};
III Carbowax 400 + NaOH/Celită C_{22};
IV Porapak Q + KOH;
V Carbowax 20 M + KOH/Porapak Q;
VI Chromosorb 103.

Determinările au fost efectuate în condiţiile prezentate în tabela 1.

Tabela 1

Umplutura coloanei	Lungimea coloanei, m	Diametrul coloanei, mm	Temperatura de lucru, °C	Detector	Debit de gaz purtător
Trietanolamină 30% pe Chromosorb P	2,5	4	60	Conductibilitate termică	H_2 60 ml/min.
Trietanolamină 8% + dinonilftalat 24% pe Celită C_{22}	2,70	4	80	Conductibilitate termică	H_2 60 ml/min.
Carbowax 400 + 7% KOH pe Celită C_{22}	2	4	60	Conductibilitate termică	H_2 60 ml/min.
Porapak Q 80—100 mesh + 10% KOH	1,60	4	170	F.I.D.	N_2 30 ml/min.
Carbowax 20 M 70% + 1% KOH pe Porapak Q	1,50	4	130—180 7°C/min.	F.I.D.	N_2 30 ml/min.
Chromosorb 103 80—100 mesh	1,20	4	130—180 7°C/min	Conductibilitate termică	H_2 80 ml/min.

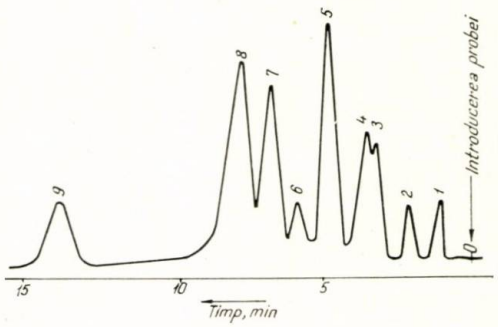


Fig. 1. Separarea unui amestec de amine alifatice folosind trietanolamină + dinonilftalat ca fază staţionară:

1 — amoniac; *2* — metilamină; *3* — etilamină; *4* — izopropilamină; *5* — dietilamină; *6* — alcool etilic; *7* — diizopropilamină; *8* — trietilamină; *9* — apă.

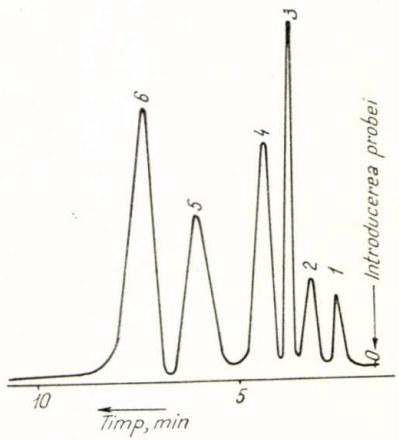


Fig. 2. Separarea unui amestec de amine alifatice folosind coloana cu Porapak Q + 10% KOH:

1 — amoniac; *2* — metilamină; *3* — etilamină; *4* — izopropilamină; *5* — dietilamină; *6* — diizopropilamină + trietilamină.

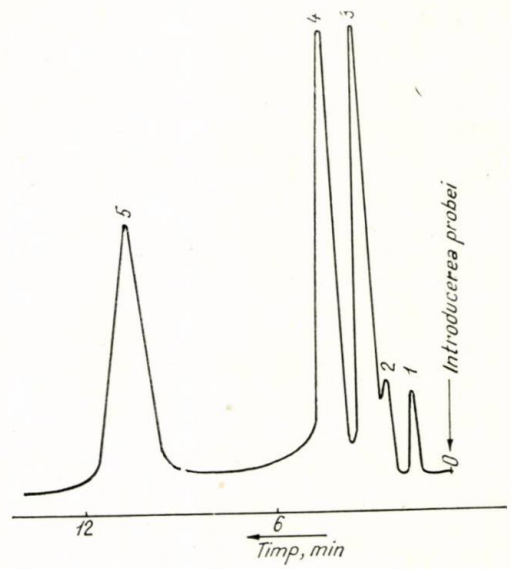


Fig. 3. Separarea unui amestec de amine alifatice folosind Carbowax 20 M ca fază staţionară:

1 — amoniac; *2* — metilamină; *3* — etilamină; *4* — izopropilamină; *5* — diizopropilamină.

Reactivi

Fazele staţionare sînt de provenienţă Carlo Erba.

Etilamina şi izopropilamina au fost de puritate analitică.

Diizopropilamina, dietilamina şi trietilamina au fost de provenienţă Carlo Erba.

Chromosorb 103 a fost livrat de firma John Manville.

Coloana I, cu fază staţionară trietanolamină (30%), separă aminele alifatice, însă picurile prezintă cozi accentuate, faza staţionară nu rezistă la temperaturi ridicate şi are un timp scurt de utilizare.

Pentru a reduce coada aminelor, s-au combinat fazele staţionare astfel: trietanolamină + dinonilftalat în raport 1/3 (8% trietanolamină, 24% dinonilftalat) şi s-au impregnat pe Celită C_{22}.

Această coloană separă foarte bine amoniacul, metilamina, etilamina, diizopropilamina, trietilamina şi apa (fig. 1).

O altă coloană care a dat rezultate satisfăcătoare este coloana III, pe care se separă bine amoniacul şi metilamina, ridică probleme separarea izopropilaminei de etilamină, iar aminele superioare prezintă cozi accentuate.

În figura 2 este prezentată cromatograma unui amestec de amine utilizînd coloana IV. Aceasta separă foarte bine aminele, dar trebuie utilizat detector cu flacără cu ionizare, deoarece prezenţa apei în amestec deranjează cînd se lucrează pe catarometru.

Utilizînd un polietilenglicol cu greutate moleculară mare, tip 20 M, 7% impregnat pe Porapak Q, s-a obţinut o separare bună a aminelor alifatice, în special cînd s-a tratat suportul cu 1% KOH. Prezenţa apei în amestec deranjează şi în acest caz, motiv pentru care s-a utilizat detector cu flacără de ionizare (fig. 3).

Separarea cea mai eficace a aminelor alifatice am obţinut-o utilizînd ca umplutură un polimer poros — Chromosorb 103. Această coloană are marele avantaj că separă apa în faţa etilaminei şi izopropilaminei, şi nu deranjează separarea lor. Prezenţa în amestec a alcoolilor cu număr de atomi de carbon corespunzător aminelor alifatice nu deranjează separarea, deoarece eluează după aminele respective (fig. 4).

Separarea unui amestec complex de amine alifatice prin gaz-cromatografie a necesitat studierea unui număr mare de faze staţionare cu diferite polarităţi.

Procesul de separare gaz-cromatografic pe faze staţionare polare este dificil, datorită noilor interacţiuni ce apar între componenţii din amestec şi faza lichidă impregnată pe suport.

Dintre fazele staţionare utilizate, cea mai mare polaritate este întîlnită în seria polietilenglicolilor şi, în special, a polietilenglicolilor cu greutate moleculară mică, datorită numărului mare de grupări hidroxil terminale.

Eluţia aminelor pe polietilenglicol poate fi discutată ţinînd cont de următoarele tipuri de interacţiuni între amine şi polietilenglicol:

— legături (donoare) de hidrogen (3) între N şi H aminei şi oxigenul polietilenglicolului;

— legături (acceptoare) de hidrogen între electronii neparticipanţi de la azotul aminei şi gruparea hidroxil a fazei staţionare.

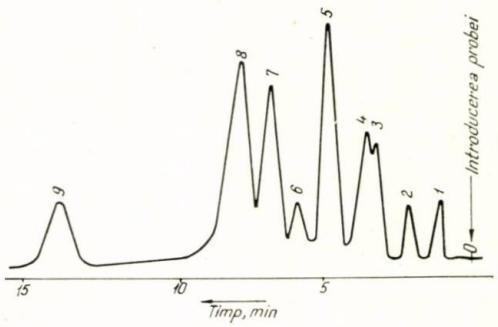


Fig. 1. Separarea unui amestec de amine alifatice folosind trietanolamină + dinonilftalat ca fază staţionară:

1 — amoniac; *2* — metilamină; *3* — etilamină; *4* — izopropilamină; *5* — dietilamină; *6* — alcool etilic; *7* — diizopropilamină; *8* — trietilamină; *9* — apă.

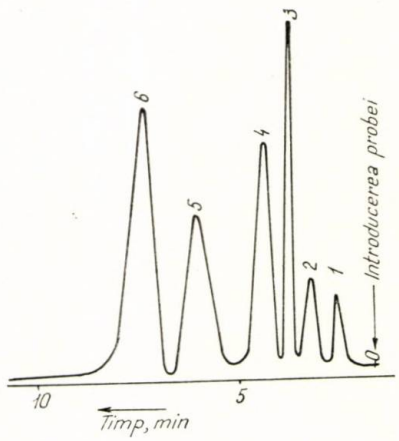


Fig. 2. Separarea unui amestec de amine alifatice folosind coloana cu Porapak Q + 10% KOH:

1 — amoniac; *2* — metilamină; *3* — etilamină; *4* — izopropilamină; *5* — dietilamină; *6* — diizopropilamină + trietilamină.

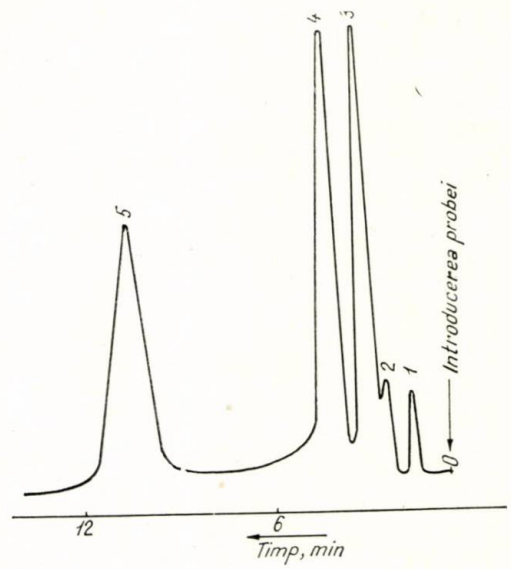


Fig. 3. Separarea unui amestec de amine alifatice folosind Carbowax 20 M ca fază staţionară:

1 — amoniac; *2* — metilamină; *3* — etilamină; *4* — izopropilamină; *5* — diizopropilamină.

Reactivi

Fazele staţionare sînt de provenienţă Carlo Erba.

Etilamina şi izopropilamina au fost de puritate analitică.

Diizopropilamina, dietilamina şi trietilamina au fost de provenienţă Carlo Erba.

Chromosorb 103 a fost livrat de firma John Manville.

Coloana I, cu fază staţionară trietanolamină (30%), separă aminele alifatice, însă picurile prezintă cozi accentuate, faza staţionară nu rezistă la temperaturi ridicate şi are un timp scurt de utilizare.

Pentru a reduce coada aminelor, s-au combinat fazele staţionare astfel: trietanolamină + dinonilftalat în raport 1/3 (8% trietanolamină, 24% dinonilftalat) şi s-au impregnat pe Celită C_{22}.

Această coloană separă foarte bine amoniacul, metilamina, etilamina, diizopropilamina, trietilamina şi apa (fig. 1).

O altă coloană care a dat rezultate satisfăcătoare este coloana III, pe care se separă bine amoniacul şi metilamina, ridică probleme separarea izopropilaminei de etilamină, iar aminele superioare prezintă cozi accentuate.

În figura 2 este prezentată cromatograma unui amestec de amine utilizînd coloana IV. Aceasta separă foarte bine aminele, dar trebuie utilizat detector cu flacără cu ionizare, deoarece prezenţa apei în amestec deranjează cînd se lucrează pe catarometru.

Utilizînd un polietilenglicol cu greutate moleculară mare, tip 20 M, 7% impregnat pe Porapak Q, s-a obţinut o separare bună a aminelor alifatice, în special cînd s-a tratat suportul cu 1% KOH. Prezenţa apei în amestec deranjează şi în acest caz, motiv pentru care s-a utilizat detector cu flacără de ionizare (fig. 3).

Separarea cea mai eficace a aminelor alifatice am obţinut-o utilizînd ca umplutură un polimer poros — Chromosorb 103. Această coloană are marele avantaj că separă apa în faţa etilaminei şi izopropilaminei, şi nu deranjează separarea lor. Prezenţa în amestec a alcoolilor cu număr de atomi de carbon corespunzător aminelor alifatice nu deranjează separarea, deoarece eluează după aminele respective (fig. 4).

Separarea unui amestec complex de amine alifatice prin gaz-cromatografie a necesitat studierea unui număr mare de faze staţionare cu diferite polarităţi.

Procesul de separare gaz-cromatografic pe faze staţionare polare este dificil, datorită noilor interacţiuni ce apar între componenţii din amestec şi faza lichidă impregnată pe suport.

Dintre fazele staţionare utilizate, cea mai mare polaritate este întîlnită în seria polietilenglicolilor şi, în special, a polietilenglicolilor cu greutate moleculară mică, datorită numărului mare de grupări hidroxil terminale.

Eluţia aminelor pe polietilenglicol poate fi discutată ţinînd cont de următoarele tipuri de interacţiuni între amine şi polietilenglicol:

— legături (donoare) de hidrogen (3) între N şi H aminei şi oxigenul polietilenglicolului;

— legături (acceptoare) de hidrogen între electronii neparticipanţi de la azotul aminei şi gruparea hidroxil a fazei staţionare.

Astfel, aminele primare sînt foarte uşor reţinute prin legături donoare de hidrogen, pe cînd aminele terţiare sînt reţinute mai puţin. Diferenţe mari apar între timpii de retenţie, în momentul apariţiei legăturilor acceptoare de hidrogen. Aceste diferenţe sînt maxime pentru fazele lichide cu greutate moleculară mică, cu grupe hidroxil terminale în proporţie mare.

O problemă în eluţia aminelor alifatice pe o coloană preparată cu faze staţionare polare o constituie apariţia cozilor, care sînt mai pronunţate cînd apar legături acceptoare de hidrogen. Lipsa sau prezenţa cozii depinde de faptul dacă suportul este sau nu tratat cu baze anorganice. Rolul bazelor anorganice este de a crea legături de hidrogen cu grupările hidroxil terminale ale polietilenglicolilor şi de a neutraliza aciditatea suportului.

O altă modalitate de a reduce asimetria vîrfurilor este de a utiliza un amestec de faze staţionare cu polarităţi diferite [5]. Astfel, pe coloana II s-au separat foarte bine aminele dintr-un amestec utilizînd o fază staţionară cu polaritate mare (trietanolamina) şi una cu polaritate intermediară (dinonilftalat). Din combinarea celor două faze s-au obţinut o coloană cu polaritate redusă, o eluţie bună a aminelor şi vîrfuri simetrice.

O separare eficace a unui amestec complex de amine alifatice în prezenţa amoniacului şi a apei s-a obţinut pe coloane umplute cu polimeri poroşi [6,7].

Rezultatele cele mai bune în separare au fost obţinute pe Chromosorb 103, o răşină poliaromatică cu structură reticulată, cu o suprafaţă de 15 m^2/g, ce prezintă o înaltă selectivitate pentru amine şi compuşii cu azot.

Temperatura maximă de lucru este de 275°C izoterm, prezenţa cozii la vîrful de eluţie a apei este puţin vizibilă la temperaturi sub 130°C. Pentru o eficienţă mare în separare este necesar să se utilizeze un material poros cu dimensiunea porilor de 80—100 sau 100—120 mesh.

Coloana umplută cu Chromosorb 103 este condiţionată la 250°C timp de două ore, după care se poate trece la operarea cromatografică.

Timpii de retenţie şi ordinea de eluţie a componenţilor pe cele mai eficace coloane sînt prezentate în tabela 2.

Cele mai bune rezultate s-au obţinut utilizînd următoarele coloane: Porapak Q + 10% KOH, Carbowax 20 M + 1% KOH, trietanolamină + dinonilftalat şi Chromosorb 103.

Dacă se urmăreşte caracterizarea etilaminei este de preferat să se lucreze pe o coloană umplută cu trietanolamină + dinonilftalat. Aceasta separă foarte bine amoniacul, metilamina, etilamina, alcoolul etilic, diizopropilamina şi apa.

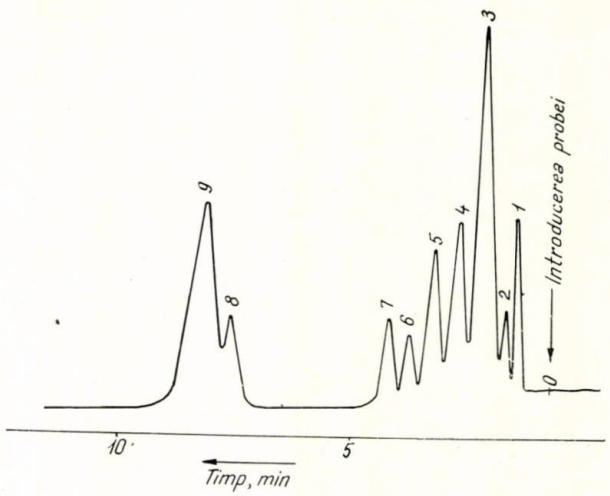


Fig. 4. Separarea unui amestec de amine alifatice folosind coloana cu Chromosorb 103:
1 — amoniac; *2* — metilamină; *3* — apa; *4* — etilamina; *5* — alcool etilic; *6* — izopropilamină; *7* — alcool izopropilic; *8* — diizopropilamină; *9* — trietilamină.

Tabela 2

Compuşi	Chromosorb 103 t_R min.	Dinonilftalat + trietanolamină t_R min.	Porapak Q + 10% KOH t_R min.	Carbowax 20 M + 1% KOH t_R min.
Amoniac	0,7	1,14	0,78	0,86
Metilamină	1,07	1,87	1,80	2,12
Etilamină	1,53	3,44	2,28	3,06
Izopropilamină	2,78	3,61	2,58	4,78
Dietilamină	3,45	4,18	3,84	—
Diizopropilamină	7,09	7,51	8,00	11,50
Trietilamină	8,10	8,98	7,82	—
Apă	1,13	14,49	2,42	—

Analiza unui amestec complex de amine s-a efectuat pe o coloană cu Chromosorb 103 sau cu Porapak Q + 10% KOH.

Aceste coloane separă foarte bine etilamina de izopropilamină, iar durata analizei este relativ scurtă.

Bibliografie

1. Smith Lindsay, J. R. şi Waddington, D. J. Analyt. Chem. **40**, 1968, p. 522.
2. Smith Lindsay, J. R. şi Waddington, D. J. J. Chromatogr., **42**, 1969, p. 183.
3. Evans, M. B. şi Smith, J. F. J. Chromatogr. **36**, 1968, p. 489.
4. Smith Lindsay, J. R. şi Waddington, D. J. J. Chromatog. **36**, 1968, p. 145.
5. Janak, J., Novak, J. şi Zöllner, G. Collection Czechoslov. Chem. Commun. **27**, 1962, p. 2 628.
6. Landault, V. şi Guiochon, J. Chromatogr. **13**, 1964, p. 327.
7. Vanden, H., Gardiner şi Horning Analyt. Chem. **36**, 1964, p. 1 550.

Tub indicator pentru detectarea cumulării in timp a benzenului în atmosfera industrială de lucru

C. S. Pop

Stabilirea prezenţei şi cumulării în timp a benzenului la locurile de muncă constituie o primă măsură de protecţie a muncitorilor.

Toxicitatea mare a acestui solvent este cunoscută. Vaporii de benzen se absorb cu uşurinţă prin plămîni, iar contactul benzenului lichid cu pielea poate duce la pătrunderea lui în organism.

Benzenul acţionează cu precădere asupra sistemului nervos şi, îndeosebi, asupra măduvei oaselor, care regenerează globulele roşii.

Respiraţia vaporilor de benzen, în concentraţie mare, produce întîi o stare de beţie, iar apoi greaţă, accelerarea tonusului cardiac, delir şi pierderea cunoştiinţei (somn adînc şi comă).

Pentru prevenirea intoxicaţiilor muncitorilor expuşi acestei noxe au fost realizate nişte indicatoare vizuale, individuale, care să determine cumularea în timp a noxei.

S-a rezolvat această problemă prin realizarea unor indicatoare fixate pe un suport care permite ataşarea lor la un loc vizibil pe echipamentul de protecţie purtat de muncitori.

Tubul indicator realizat în cadrul Laboratorului de detecţia şi combaterea noxelor chimice al ICSPM are o sensibilitate ridicată şi este astfel calibrat, încît prin cumularea noxei în timpul unui schimb de lucru să indice depăşirea concentraţiei maxime admise (C.M.A. = 50 mg/m³).

În cazul cînd concentraţia noxei depăşeşte C.M.A., viteza de colorare a pulberii indicatoare creşte, acesta fiind un semnal de alarmă, care indică necesitatea luării de măsuri de protecţie (aplicarea măştii de protecţie, ventilarea halei, etanşeizarea instalatiilor în care se lucrează cu benzen).

Metode descrise în literatură pentru detectarea benzenului din atmosferă

Majoritatea metodelor de detecţie a benzenului din aer descrise în literatură sînt metode colorimetrice bazate pe reacţii de culoare ale benzenului cu reactivi specifici.

Una dintre aceste metode [1] se bazează pe nitrarea benzenului la metadinitrobenzen, care cu metiletilcetona, în mediu alcalin, formează produse de condensare de culoare roşie-violetă, colorimetrabili.

Sensibilitatea metodei este de 0,5 μg/ml. Metoda nu este specifică, reacţia fiind dată de toţi omologii benzenului şi compuşii lui.

— Dacă se aspiră aer care conţine vapori de benzen printr-un tub indicator cu silicagel, impregnat cu o soluţie de iodat de potasiu, în acid sulfuric, se formează un strat de culoare cenuşiu închis, a cărui lungime este proporţională cu concentraţia benzenului [2].

Metoda permite determinarea zecimilor de miligram de benzen/l aer.

— O altă soluţie de detectare a benzenului pe bază colorimetrică este aceea în care suportul (de preferinţă silicagel), este impregnat cu formaldehidă şi acid sulfuric. În prezenţa hidrocarburilor aromatice, pe suport se formează un produs de condensare cu formaldehida, care este oxidat de acidul sulfuric concentrat cu formarea de compuşi coloraţi.

În acest caz, conţinutul de benzen este determinat prin compararea lungimii şi nuanţei stratului colorat de pulbere indicatoare cu o scară-etalon. [2].

Substanţele organice, cu excepţia hidrocarburilor aromatice superioare, nu dau reacţie de culoare cu aceşti reactivi.

— Soluţiile sărurilor metalelor din grupele a V-a şi a VI-a ale sistemului periodic, în acid sulfuric concentrat, se colorează în prezenţa vaporilor de benzen şi a omologilor săi. [3].

— O metodă pentru determinarea benzenului în atmosfera industrială, din literatură [4] are la bază reacţia de culoare dintre sulfatul de ceriu şi benzen.

Metoda este satisfăcătoare pentru realizarea tuburilor detectoare pentru benzen.

Sensibilitatea metodei este de 0,005 mg/l (la C.M.A. = 50 mg/m³ se obţine o zonă colorată de 2 mm).

Reacţia este interferată numai de toluen şi xilen.

Aplicarea acestei metode nu necesită aparate speciale şi nici muncitori calificaţi.

Încercări de laborator în vederea stabilirii metodei de detecţie adecvate pentru realizarea indicatorului

Alegerea metodei

Dintre metodele descrise în literatură au fost încercate în laborator numai cele ce se pretează la realizarea indicatoarelor care constituie scopul acestei lucrări. În alegerea metodelor s-a ţinut seamă de următoarele condiţii pe care trebuie să le îndeplinească metoda, şi anume:

— să fie sensibilă la concentraţii în jur de C.M.A. 50 mg/m³ [5];

— să fie specifică;

— să permită realizarea unui indicator stabil şi uşor de manipulat de muncitori (fără a necesita cunoştinţe de specialitate).

Singurele metode care au sensibilitatea necesară sînt cea cu sulfat de ceriu — acid sulfuric şi cea cu formaldehidă — acid sulfuric.

Aceste metode au fost încercate în laborator în vederea alegerii uneia dintre ele, urmînd apoi, să se stabilească tehnologia de realizare a indicatoarelor.

Pulberea indicatoare cu sulfat de ceriu în acid sulfuric concentrat

În literatură se indică drept suport pentru reacţia de culoare între benzen şi sulfatul de ceriu nisipul cuarţos, pulberea de porţelan sau silicagelul.

Din experimentările de laborator s-a observat că rezultate satisfăcătoare se obţin cu silicagel.

Rezultate bune se obţin cu un silicagel avînd o suprafaţă specifică de 580 m^2g-1 şi dimensiunea maximă a porilor de 5 nm.

Silicagelul cu granule de 0,200 mm este tratat la 100°C pe baia de apă cu acid azotic (1 : 1,5), în proporţie de 1 g silicagel la 3 ml acid azotic, timp de 4 ore.

Se îndepărtează acidul şi se spală cu apă distilată pînă se îndepărtează ionul nitrat. Silicagelul astfel spălat se usucă la 200—210°C timp de 5 ore, după care se calcinează la 800°C timp de 3 ore. Silicagelul obţinut trebuie să fie alb.

Reţeta de impregnare a silicagelului este următoarea: Se introduc într-un flacon de 200 ml 5 gr $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$ se adaugă 10 ml H_2SO_4 fumans 30% SO_3. Se acoperă şi se agită puternic pînă se dizolvă sulfatul de ceriu. Soluţia este colorată în roşu-orange. Ea trebuie folosită imediat înainte de sedimentare.

Impregnarea se realizează astfel: 1 g silicagel se impregnează cu 0,7 ml soluţie 5% de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Silicagelul impregnat se agită puternic pentru a se obţine o distribuţie uniformă a reactivului.

Pulberea galben-orange, închisă în tuburi de sticlă, îşi păstrează capacitatea de reacţie aproximativ un an de zile [4].

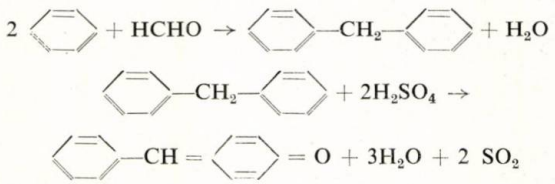
În cazul plăcuţelor indicatoare metoda este dificilă din două puncte de vedere:

— silicagelul fiind impregnat cu $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ soluție 5% în H_2SO_4 fumans, datorită umidității din atmosferă, își pierde reactivitatea;

— schimbarea culorii de la galben-orange la gri-albastru pentru concentrația maximă admisă a benzenului de 50 mg/m³ este greu sesizabilă.

Pulberea indicatoare cu aldehidă formică în acid sulfuric concentrat

Se știe din literatură că hidrocarburile aromatice formează cu formaldehida, în prezența acidului sulfuric concentrat, produse de reacție colorate. Metoda permite determinarea unei cantități de 0,03 pînă la 1,5 mg/l benzen [2].



Produs chinoid — culoare brună.

Reactivii întrebuințați pentru impregnarea pulberii de silicagel au fost acidul sulfuric pur $d_4^{20} = 1,84$ și formaldehidă soluție apoasă 30%.

Suportul pentru reactivi a fost silicagelul granulat cu diametrul granulelor de 0,25—0,5 mm. Silicagelul se purifică prin fierbere cu acid clorhidric diluat (1 : 1), se spală, se usucă și se calcinează la 800°C timp de 3 ore.

Impregnarea silicagelului cu acid sulfuric concentrat se face în proporție de 3 g silicagel purificat cu 5—6 ml acid sulfuric, amestecul încălzindu-se în etuvă la 80—100°C pînă cînd silicagelul capătă aspectul unei pulberi uscate, vaporii de acid sulfuric continuînd să se degaje.

Și în cazul acestui reactiv, tuburile indicatoare trebuie umplute cît mai repede posibil, pentru evitarea pătrunderii umidității din atmosferă, deoarece aceasta reduce intensitatea de culoare a pulberii indicatoare.

Și în acest caz, realizarea de plăcuțe indicatoare, așa cum își propusese inițial lucrarea, nu este posibilă, datorită diluării acidului sulfuric în contact cu umiditatea din atmosferă.

Deoarece această metodă prezintă o sensibilitate ridicată, putînd sesiza concentrații sub C.M.A., s-a recurs la soluția folosirii unor tuburi indicatoare ce se deschid numai în momentul utilizării.

Tehnologia de obținere a tuburilor indicatoare pentru detectarea cumulării în timp a noxei

Realizarea tubului indicator pentru detectarea cumulării în timp a benzenului

Materii prime: acid sulfuric p.a. densitate = 1,84 formaldehidă sol. 30% p.a. silicagel cu granulație de 0,25—0,5 mm, purificat prin fierbere cu acid clorhidric diluat 1 : 1, spălat cu apă distilată, uscat și calcinat la 800°C timp de 3 ore.

Modul de lucru

Într-un vas de sticlă cu dop rodat de 100 ml se introduc 3 g silicagel, la care se adaugă 5—6 ml acid sulfuric. Impregnarea se face încetul cu încetul, agitîndu-se puternic. Amestecul obținut se încălzește într-o capsulă la 80—100°C, pînă cînd silicagelul capătă aspectul unei pulberi uscate, însă vaporii de acid sulfuric concentrat continuă să se degaje.

A doua fază a procesului de impregnare a silicagelului constă în saturarea sa cu formaldehidă, într-o instalație ca în figura 1. În acest scop, prin silicagel se aspiră 4—5 l aer (cu viteza de 0,2—0,3 l/min), saturat cu vapori de formaldehidă. Această saturare a aerului cu formaldehidă se realizează prin barbotarea sa prin soluția de formaldehidă. Vaporii de apă din amestecul gazos aer — formaldehidă se absorb pe clorură de calciu. Stratul inferior de silicagel umezit în timpul saturării cu formaldehidă nu va fi folosit.

Pulberea indicatoare preparată în acest mod conține 30% acid sulfuric și 30% formaldehidă.

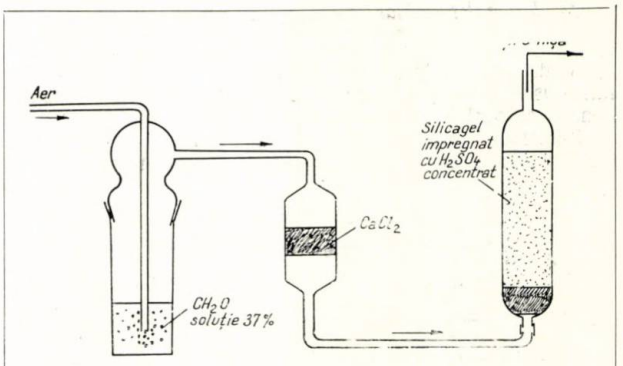


Fig. 1.

Imediat după impregnare, pulberea indicatoare se introduce în tuburi de sticlă cu diametrul de 6 mm și lungimea 40 mm. (lungimea coloanei de pulbere să fie de 30 mm). Această operație se execută în atmosferă perfect curată și uscată. În ambele capete ale tubului indicator se pune vată de sticlă și se închide la flacără. Operația de umplere a tuburilor trebuie făcută cît mai repede posibil, pentru evitarea absorbției umidității din atmosferă, pe pulberea indicatoare, deoarece aceasta reduce intensitatea reacției de culoare cu benzen.

Este de preferat ca înainte de închidere la flacără tuburile indicatoare să fie păstrate într-un exicator în prezența clorurii de calciu anhidre. După marcare, tuburile se prind pe o plăcuță-suport cu două cleme, în această formă putînd fi purtate de muncitori (fig. 2).

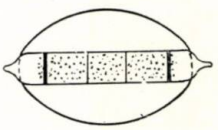


Fig. 2

Stabilirea cumulării în timp a noxei și etalonare a tuburilor indicatoare

După realizarea tuburilor pentru detectarea benzenului s-a trecut la stabilirea cumulării în timp a noxei. Această operație s-a făcut la camera de gaze, utilizînd concentrații cunoscute de benzen, și anume: 50 mg/m³ (C.M.A.), 100 mg/m³ și 150 mg/m³.

Un factor de care s-a ținut seamă la determinări este programul de 6 ore de muncă a personalului care lucrează în atmosfera de benzen.

Pregătirea camerei de gaze cu concentrația de benzen cunoscută

Pentru realizarea concentrației maxime admise de benzen în camera de gaze s-a folosit o soluție de benzen în acetonă (acetona nu influențează reacția). S-a preparat mai întîi o soluție-etalon A de benzen în acetonă, conținînd 8,8 mg benzen/ml.

Din această soluție A s-au luat 10 ml și s-au adus la balon cotat de 100 ml. Astfel s-a obținut o soluție B. 1 ml de soluție B conține 0,88 mg benzen). Soluția B astfel obținută a fost întrebuințată la camera de gaze, pentru obținerea unei atmosfere de benzen cu concentrația de 50, 100 și 150 mg/m³.

Pentru o cameră de 5 l sînt necesare următoarele cantități din soluția B.

Concentrație C_6H_6 din cameră, mg/m³	Soluție B, ml
50	0,275
100	0,550
150	0,725

Modul de determinare a cumulării în timp a noxei

Pentru concentrația de 50 mg/m³ (C.M.A.) C_6H_6 s-a introdus în camera de gaze un lot de 12 tuburi indicatoare de benzen cu ambele capete rupte.

S-au făcut citiri din 30 în 30 min, timp de 6 ore. Făcînd media citirilor, s-au obținut următoarele rezultate:

Tabela 1

Timp, min.	Lungimea coloanei mm
30	1,5—2
60	2
90	3
120	4—4,5
150	5—5,5
180	6
210	7—7,5
240	9—9,5
270	10
300	10,5—11
330	11,5
350	12

Pentru un tub indicator cu lungimea stratului reactiv de 30 mm, ținut în atmosfera de benzen cu concentrația de 50 mg/m³, după 6 ore se colorează cîte 12 mm la fiecare capăt.

În mijlocul tubului rămîne o zonă necolorată cu lungimea de 6 mm (fig. 3).

În cazul în care inelul de 6 mm, nereacționat, se colorează înainte de sfîrșitul programului de 6 ore de lucru, înseamnă că concentrația maximă admisă de benzen a fost depășită.

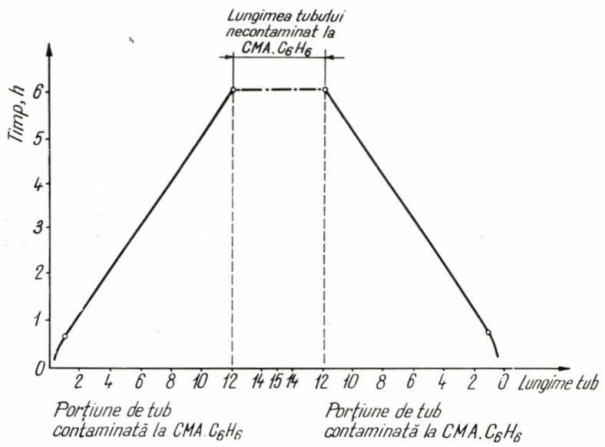


Fig. 3

În acest caz se iau măsuri urgente de intensificare a ventilației, înștiințîndu-se laboratorul de toxicologie și serviciul de protecția muncii.

Experiențele efectuate la camera de gaze cu concentrații mai mari decît concentrația maximă admisă au arătat că reacția dintre pulberea indicatoare și benzen are loc mai departe.

Astfel, la concentrația de 100 mg/m³, lungimea zonei de silicagel care se colorează în primele 3 ore este dublă față de lungimea zonei colorate la 50 mg/m³. O dată cu creșterea lungimii zonei colorate se intensifică și culoarea de la roșu la negru.

După 6 ore de concentrație de 10 mg/m³, întregul tub indicator se colorează în negru-roșcat.

În cadrul experimentărilor la locul de muncă, rezultatele au fost similare cu cele de laborator, astfel încît schimbarea culorii a pulberii indicatoare din tub, în cazul unei concentrații în jurul C.M.A., are loc cu circa 2 mm/h la C.M.A., în timpul de lucru de 6 ore pe tub, rămînînd o zonă de 6 mm necolorată.

Dacă viteza de colorare a pulberii indicatoare crește, iar după cele 6 ore sau chiar mai repede zona centrală de inele roșii marcate pe tub reacționează cu noxa schimbîndu-și culoarea, înseamnă că concentrația benzenului din hală a depășit C.M.A., aceasta fiind un semnal de alarmă care indică necesitatea luării de măsuri.

Concluzii

Prin încercări de laborator s-a selectat, dintre metodele de detecție menționate în literatura de specialitate, o metodă adecvată, stabilindu-se o tehnologie de obținere a masei reactive necesare tuburilor indicatoare, pentru detectarea cumulării în timp a benzenului.

Rezultatele obținute în laborator și la locurile de muncă conduc la următoarele concluzii:

Pentru sesizarea concentrației de benzen în atmosfera de lucru, tuburile indicatoare conținînd ca masă reactivă silicagel, impregnat cu formaldehidă și acid sulfuric concentrat, dau rezultate bune.

— Datorită higroscopicității acidului sulfuric nu s-au putut realiza plăcuțe indicatoare, așa cum își propusese inițial lucrarea, umiditatea din aer diluînd acidul sulfuric și anulînd reactivitatea stratului indicator.

— Prin folosirea tuburilor indicatoare închise, reactivitatea indicatorului se păstrează nealterată pînă în momentul folosirii, cînd tuburile se deschid prin ruperea capetelor.

— În funcție de concentrația benzenului și de timpul de expunere, tuburile indicatoare se colorează în roșu-brun — brun-roșu.

La concentrația de 50 mg/m³ (C.M.A.) sau sub această concentrație, timp de 6 ore, tuburile indicatoare se colorează în roșu-brun la ambele capete, fără a depăși limitele marcate pe tubușor (dungă roșie). În acest caz, înseamnă că atmosfera de lucru a fost corespunzătoare, nefiind pericol de intoxicare.

În cazul unor concentrații care depășesc C.M.A., viteza de colorare este mai mare, limitele marcate sînt atinse după un timp mai scurt, iar în 6 ore aceste limite sînt depășite. În cazul unei concentrații foarte mari, culoarea indicatorului se schimbă direct în brun-negru într-un timp scurt.

Chiar dacă limitele de pe tubușor nu sînt depășite, această culoare intensă este un semn de alarmă, care impune măsuri urgente pentru reducerea concentrației.

— Printr-o instruire corespunzătoare, fiecare muncitor poate sesiza, cu ajutorul tuburilor indicatoare folosite corect, existența noxei, și în cazul concentrațiilor periculoase, poate lua măsuri imediate (părăsirea locului de muncă, folosirea măștilor, ventilatoare).

— Dată fiind acțiunea toxică cumulativă a benzenului, este necesar un control medical periodic al muncitorilor care lucrează cu benzen, în special în cazul unei concentrații mai frecvente.

Dispozitivele indicatoare (în cazul de față tuburile indicatoare pe suport) pentru detectarea cumulării în timp a benzenului reprezintă un mijloc prețios de protecție individuală, prin cunoașterea permanentă a concentrației noxei în atmosfera de lucru, permițînd luarea măsurilor corespunzătoare pentru evitarea intoxicațiilor și îmbolnăvirilor.

Bibliografie

1. * * * Metode de investigare în sectorul de igiena muncii, Uz. intern, 1969.
2. Peregud, E. A. și Bihovskaia, M. S. Metode rapide de determinare a substanțelor nocive în aer Ed. tehnică, 1965.
3. Grigorescu, I. Metode de determinare a contaminanților atmosferici. Uz. intern 1969.
4. Kolikowski, P. Analyst., 9, nr. 1123, oct. 1969, p. 918.
5. * * * Norme republicane de protecția muncii Ed. tehnică, București, 1969.
6. * * * Air Pollution Academic Press Ed. II, I, 1968, p. 27.
7. Vidrașcu, B. Substanțe periculoase în industrie și măsuri de prevenire a accidentelor. Ed. tehnică, 1969.
8. Stern, A. C. Air Pollution, New-York, 1968.
9. Iacobs Morris, B. The Chemical Analysis of Air Pollution London, 1960.
10. Pilat, L. și Gavrilescu, L. Bolile profesionale. Ed.Medicală, 1966.
11. Alexeeva, M. V. ș.a. Determinarea substanțelor în atmosfera uzinelor. Ed. tehnică, 1955.

REALIZĂRI ÎN UNITĂȚILE INDUSTRIEI CHIMICE

Documentele Conferinței Naționale a P.C.R. din iulie 1972 și ale Plenarei C.C. al P.C.R. din noiembrie 1972 au mobilizat colectivele de muncitori, ingineri și tehnicieni la înfăptuirea unor noi realizări pe calea dezvoltării în continuare a industriei noastre chimice.

În munca pentru realizarea planului și a angajamentelor luate se remarcă o serie de unități din industria de îngrășăminte chimice. Ample acțiuni privind atingerea indicatorilor tehnico-economici prevăzuți în proiecte au fost inițiate la Combinatul de îngrășăminte azotoase Piatra Neamț. Ca urmare, comparativ cu prevederile inițiale din proiecte, în prezent, capacitatea fabricilor din combinat a crescut cu peste 30% la amoniac, cu 10% la acid azotic, cu 10% la azotat de amoniu și cu peste 25% la uree. În ce privește calitatea producției, specialiștii combinatului și-au îndreptat atenția spre reducerea umidității, îmbunătățirea compoziției granulometrice, condiționarea produselor. A fost obținut un azotat de amoniu neaglomerabil, cu o umiditate permanentă de numai 0,2%. O realizare reprezentativă a activității întregului colectiv de la Piatra Neamț o constituie adaptarea instalației de azotat de amoniu pentru a putea fabrica, la cererea beneficiarilor, diverse sortimente de nitrocalcar, cu un conținut de azot în limite largi, produs care prezintă avantajul de a fi, în același timp atît fertilizant, cît și amendament calcaros pentru solurile acide. În prezent se experimentează noi tipuri de dolomite pentru fabricarea nitrocalcarului și al unor noi agenți de pudrare și adausuri la masa de azotat de amoniu care vor conferi granulelor caracteristici fizico-mecanice superioare. Se studiază, de asemenea, posibilitățile de producere a îngrășămintelor cu microelemente, de fabricare a noi produse chimice de mic tonaj pentru care există condiții de asimilare cu eforturi minime de investiții. Toate acestea au făcut ca la Combinatul de la Piatra Neamț să se producă în prezent o cantitate de îngrășăminte necesare obținerii unui spor de peste 800 000 tone cereale.

În întrecerea socialistă desfășurată sub deviza « Cincinalul înainte de termen » s-au născut valoroase inițiative printre care amintim pe aceia de la Piatra Neamț:„ Nici o secundă de staționare a utilajelor și instalațiilor determinată de personalul de exploatare și întreținere''. Transpusă în fapt, această inițiativă a prilejuit eliminarea timpilor morți la reparații și înlocuiri de piese. Dacă, pînă nu demult, schimbarea supapelor de la compresoarele de gaz convertit dura 35 de minute, acum operația se face în 30 de minute. Cele 5 minute cu care a fost micșorată durata operației înseamnă un spor de 0,5 tone amoniac.

Punerea în funcțiune în termen, sau înainte de termen a noi instalații industriale este o sarcină principală a colectivelor din industria chimică. Remarcăm în această privință succesul obținut de specialiștii Combinatului chimic Făgăraș care au raportat darea în funcțiune la capacitatea finală a fabricii de anilină, cu 35 de zile mai devreme față de termenul prevăzut. Această devansare în timp a permis colectivului fabricii să livreze economiei naționale circa 300 tone anilină peste prevederile planului.

O nouă instalație „Azot 4'' urmează să fie pusă în producție la Combinatul de îngrășăminte azotoase Piatra Neamț. Gradul înalt de automatizare a proceselor tehnologice va permite ca această instalație să fie deservită de un număr redus de muncitori calificați, reprezentînd abia 22% din totalul salariaților existenți pe platforma combinatului, deși din punct de vedere valoric producția realizată în această instalație va reprezenta 65% din volumul întregii unități.

La 43 milioane lei se ridică valoarea producției globale realizate în anul 1972 de către colectivul Combinatului de îngrășăminte azotoase Tg. Mureș de la a cărui intrare în funcțiune s-au împlinit 10 ani. Numai în 9 ani de activitate, în cadrul combinatului AZOMUREȘ s-au aplicat 345 de invenții și inovații care au adus economii în valoare de 52,3 milioane lei. Printre invențiile de mare importanță pentru combinat se numără: „Îmbunătățirea sistemului de purificare a gazului pentru sinteza amoniacului de CO2'' și „Reducerea oxizilor de azot la instalația de purificare„. Dintre inovațiile cu înaltă eficiență economică amintim: „Arzătorul pentru reductorul de cracare'' care a adus combinatului economii de aproape 650 000 lei și „Etanșarea reactorului de sinteză'' cu economii în valoare de 418 000 lei.

Una dintre realizările remarcabile ale specialiștilor de la AZOMUREȘ o constituie obținerea azotatului de amoniu neaglomerabil, care a permis ca în 1972 jumătate din producția de îngrășăminte a acestei unități să fie exportate în 13 țări.

În domeniul industriei petrochimice se remarcă activitatea rodnică a colectivelor pe platforma Borzești. În întrecerea socialistă pentru obținerea de produse peste plan s-au remarcat în mod deosebit chimiștii instalațiilor de fenol, izopropilbenzen alfametilstiren, acetonă. Analiza posibilităților largi de valorificare intensivă a rezervelor interne a arătat că în actualul cincinal, la grupul industrial de petrochimie Borzești se poate obține suplimentar un spor de producție de 600—650 milioane lei. Numai pe seama reducerii consumurilor energetice există posibilități să se realizeze economii de circa 90 milioane lei.

Importanța acordată activității creatoare este ilustrată de succesul obținut de o invenție românească. Este vorba despre marea medalie de aur, distincție conferită de Expoziția de patente și invenții de la Viena, pentru realizări tehnice de mare eficiență, care a revenit inginerului Gheorghe Ambrozie de la Borzești. Specialistul român a prezentat un „ventil demontabil cu protecții anticorozive interschimbabil'' folosit cu rezultate deosebite în instalațiile din industria chimică, afectate de coroziune. Aplicată în cadrul instalațiilor de la Borzești, această invenție a prelungit durata de funcționare a unor coloane de sinteză, a redus timpul de revizii și reparații, ducînd astfel la economisirea de bani, timp și materiale.

Rămînînd tot în domeniul petrochimiei remarcăm o valoroasă înfăptuire la Combinatul petrochimic—Ploiești. Aici se aplică un nou procedeu pentru sinteza polimerilor lichizi ai dienelor aciclice conjugate, cu care se pot polimeriza dienele pure, valorificîndu-se astfel dienele conținute în unele produse secundare ale industriei petrochimice. Realizîndu-se cu catalizator mixt, procedeul este mai economic decît cel cu suspensie de metale alcaline.

O valoroasă inițiativă a fost aplicată cu succes de către colectivul instalației de cianură de sodiu din cadrul Grupului industrial de petrochimie Pitești. Lucrînd sub deviza „În fiecare schimb 300 kg de cianură de sodiu peste plan'' muncitorii, inginerii și tehnicienii acestei instalații au realizat, în afara prevederilor planului la zi, o cantitate de 350 tone de produs.

O altă inițiativă demnă de reliefat s-a produs la Uzina de produse sodice Govora din cadrul Grupului industrial de chimie Rm. Vîlcea. La secția „ADC'' pentru schimbarea unei coloane de producție trebuiau oprite pompele de saramură amoniacală și în acest fel se pierdeau importante cantități de sodă calcinată. Inovație permite acum înlocuirea

acestora fără oprirea coloanelor de saramură amoniacală. Ca rezultat al punerii în aplicare a acestei inițiative se înregistrează anual un plus de circa 1000 tone sodă calcinată, ceea ce înseamnă mai mult de 450 000 lei economii.

Tot la acest grup industrial de chimie se remarcă atenția deosebită acordată acțiunii de autoutilare, care a stimulat puternic ideile originale concretizate în proiectarea și executarea unor instalații, mașini unelte și dispozitive. Astfel, au fost realizate două uscătoare cu site moleculare, două vase tampon un vas de antrenare și un dispozitiv mecanic prin care se permite turnarea omogenă a plumbului. În același mod, s-au mai realizat, recent, un atomizor, schimbătoare de căldură, coloane de umplutură, cristalizatoare cu agitatori, gigantice sobe de sinteză transportoare etc. A fost, de asemenea, îmbunătățită instalația de transfer căldură în masa directă, îmbunătățire ce permite ca o instalație să lucreze actualmente la capacitatea proiectată.

În industria de medicamente remarcăm realizarea unor noi produse și amplificarea producției unor sortimente existente. La uzina de medicamente Sintofarm se va realiza în acest an produsul ciclamat de sodiu utilizat ca înlocuitor al zaharinei în hrana diabeticilor, și va fi amplificată producția de paracetamol, analgezic și antipiretic cu acțiune similară fenacetinei, va diversifica producția de stralex, inhibitor optic pentru industria de hîrtie, textile și detergenți și se află în curs de lărgire gama reactivilor de înaltă puritate, utilizați în industria electrotehnică și electronică.

Cercetători din cadrul Fabricii de antibiotice Iași au contribuit la ridicarea potențialului tulpinelor producătoare prin selecție naturală și artificială, au studiat izolarea din sol a noi tulpini producătoare de antibiotice, au experimentat și aplicat noi rețete de fabricație la grizeofulvină, penicilină G, vitamină B_{12}, streptomicină. Au fost realizate procese tehnologice îmbunătățite de purificare a streptomicinei, tetraciclinei clorhidrat, vitaminei B_{12}, a produselor de semisinteză cum sînt: ampicilin, meticilin, oxacitin.

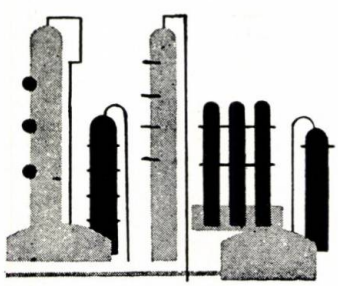
Un sprijin tot mai eficient dau cadrele didactice de la Facultatea de farmacie din Iași care au pus la punct un nou procedeu de obținere a penicilinei de semisinteză care ridică eficiența acestui antibiotic. El a fost brevetat, iar medicamentele realizate prin aplicarea lui urmează să fie livrate pe piață. În stadiu avansat de cercetare se află un nou tip de penicilină de semisinteză, cu un spectru foarte larg și cu acțiune mai puternică decît a penicilinelor aflate în prezent în farmacii.

O dată cu realizarea de noi sortimente, îmbunătățirea calității celor existente, se urmărește și sporirea producției. Sarcinile de plan pentru anul 1963 la Fabrica de antibiotice-Iași prevăd creșteri de: 16,2% la producția globală; 22,16% la producția marfă; 4,8% la productivitatea muncii în condițiile scăderii cheltuielilor de fabricație cu 16,15% față de realizările anului 1972.

La 13 milioane lei s-a ridicat valoarea producției suplimentare realizate în 1972 la Fabrica TERAPIA din Cluj. Sursa principală a acestui spor o constituie în principal, utilizarea mai eficientă a capacităților de producție printr-o mai rațională organizare a fluxurilor de producție. De pildă, la noua secție de sinteză medie și fină, prin atingerea înainte de termen a parametrilor proiectați s-a obținut o producție suplimentară de 8,1 tone. A intrat în funcțiune, cu 15 zile înainte de termen, o secție nouă de gluconat de calciu, care aduce un plus de producție de peste 200 000 lei. De asemenea, au fost reorganizate fluxurile tehnologice la fabricarea vitaminelor furajere, au fost asimilate cîteva produse noi, printre care acizii intermediari pentru peniciline sintetice.

O atenție deosebită se acordă punerii în funcție a noi instalații ca și îmbunătățirii structurii sortimentelor la secția de sinteză medie, fină și opiacee, urmărind prin aceasta dublarea capacității față de proiect.

La construirea noilor obiective ale chimiei un sprijin efectiv aduc uzinele constructoare de utilaj petrolier. Uzina de utilaj chimic Făgăraș a asimilat în fabricație în ultimul timp 20 tipuri noi de pompe centrifugale antiacide, noi tipuri de reactoare și coloane emailate, cazane fermentatoare din oțel inoxidabil de 50 și 100 m^3, reactoare pentru policlorură de vinil din oțel placat, lustruite în interior. În cadrul acțiunii de autoutilare au fost executate aproape 80 de utilaje și instalații destinate în cea mai mare parte noilor capacități de producție care se pregătesc. Dintre acestea amintim o presă de îndoit profile, un stand de probe pentru armături, un captor de ars email. Planul uzinei pentru anul 1973 prevede creșteri de 51,2% la producția globală și de 51% la producția marfă. Uzina din Făgăraș, va livra așadar, în cantități mult sporite utilaje, piese de schimb, armături și pompe antiacide. Se prevede în același timp extinderea mecanizării și introducerea unei noi linii automate pentru prelucrarea armăturilor.



✦ ✦ ✦ CRONICĂ ✦ ✦ ✦

Societatea Polimex-Cekop S.R.L. în colaborare cu Agenţia de publicitate internaţională PUBLICOM a organizat, la Bucureşti, în ziua de 14 decembrie 1972, al 4-lea Simpozion cu tema: „Maşini şi instalaţii pentru industria chimică".
Au luat parte reprezentanţi ai firmei, ai agenţiei comerciale poloneze, şi ai agenţiei de publicitate internaţionale — Bucureşti, precum şi numeroşi specialişti din ministere, întreprinderi departamentale, institute de cercetare şi proiectare, uzine producătoare, întreprinderi de comerţ exterior.
Simpozionul a fost deschis de un reprezentant al Societăţii Polimex — Cekop care a prezentat un scurt istoric al societăţii de la înfiinţare şi pînă în prezent şi, de asemenea, activitatea pe care o desfăşoară. Polimex-Cekop — societate cu responsabilitate limitată a fost creată prin fuziunea a două centrale de comerţ exterior: Polimex şi Cekop, cuprinzînd, de asemenea, şi o parte din activitatea Centralei de comerţ exterior „Metalexport". Societatea Polimex activează în domeniul exportului şi importului de 25 de ani, iar centrala Cekop are o experienţă în domeniul exportului de peste 15 ani. Ea desfăşoară o vastă activitate în 8 domenii industriale. De asemenea, această societate dezvoltă permanent relaţii de cooperare cu mai multe întreprinderi din Europa.
Industria poloneză de construcţii de aparataj de maşini şi de instalaţii pentru industria chimică, colaborează cu numeroase întreprinderi europene în domeniul tehnologiei procedeelor chimice, construcţiei şi tehnologiei de execuţie a aparatelor chimice, precum şi în privinţa schimbului de cadre de specialitate şi de standarde de construcţie şi în cumpărarea şi vînzarea de licenţe.
Polimex—Cekop exportă în exclusivitate următoarele.
— maşini, echipamente şi linii complete pentru industria chimică, pentru industria produselor zaharoase, pentru alte domenii ale industriei agricole şi alimentare, pentru producerea celulozei, pentru hîrtie, pentru industria lemnului, pentru industria de materiale de construcţii, precum şi pompe, compresoare, instalaţii frigorifice şi instalaţii de climatizare şi altele.
Programul de export al firmei Polimex Cekop în domeniul industriei chimice constă în:
— Maşini şi instalaţii pentru industria chimică, şi anume: maşini pentru prelucrarea materialelor plastice, pentru producerea de lacuri şi vopsele, pentru producerea cauciucului şi a produselor de cauciuc, pentru industria farmaceutică etc.
— Linii complete şi instalaţii pentru: industria anorganică, organică, de sinteză chimică, de petrol şi farmaceutică.
— Aparate şi instalaţii chimice: schimbătoare de căldură, evaporatoare, coloane de distilare, reactoare, recipiente sub presiune, filtre, transportoare şi alte aparate.
În cadrul simpozionului s-au prezentat conferinţele: „Maşini pentru prelucrarea materialelor plastice produse în Polonia, exportate de Polimex-Cekop" de către ing. dipl. Adam Grudzewski şi „Maşini şi instalaţii pentru producţia vopselelor şi lacurilor" de Henryk Owsiejew.
După prezentarea referatelor au urmat întrebări şi discuţii între specialişti.
Acest simpozion se înscrie printre formele de colaborare dintre ţara noastră şi celelalte ţări.

EXPOZIŢII

EXPOZIŢIA SPECIALIZATĂ PENTRU APARATE DE MĂSURĂ, CONTROL ŞI REGLARE

Asociaţia Unională „MASHPRIBORINTORG" din U.R.S.S. a organizat la Palatul R.S.R, între 18 şi 23 noiembrie 1972 o expoziţie specializată, în cadrul căreia a fost prezentat un bogat sortiment de instrumente şi aparate de măsură, control şi reglare a proceselor tehnologice privind anumite sisteme de reglare a presiunii, a consumului de gaze şi lichide, analizatoare etc.
Aparatura prezentată îşi găseşte o largă aplicare în diferite ramuri ale industriei, ştiinţei şi tehnicii.
Instrumentele „Start" sînt destinate reglării parametrilor în cele mai complexe procese tehnologice din industria chimică, industria de prelucrare a petrolului, termoenergie şi metalurgie.
Sistemul GSP care a cuprins aparate de măsură pentru presiunea atmosferică absolută, vacuumetrică şi suprapresiune, diferenţă de presiune, sarcină, temperatură etc. este caracterizat printr-o mare sensibilitate şi rapiditate în acţionare.
Semnalizatorul de tip SUJ utilizat la măsurarea nivelului lichidelor în aparatura tehnologică şi în recipiente, care funcţionează sub presiune, a atras atenţia vizitatorilor în mod deosebit. Acest aparat poate fi utilizat în special în medii corosive şi necorosive. Analizatoarele RN-metru şi RN-47 folosite la determinarea aciditătii şi alcalinităţii în condiţii nestaţionare, în instituţiile de cercetări ştiinţifice şi în laboratoare, au fost studiate cu interes. Firma „MASHPRIBORINTROG" a mai expus specialiştilor noştri un interesant aparat de autosalvare cu filtru, pentru o singură utilizare, SPP-2, care apără integral de praf, fum şi oxid de carbon de pînă la 1%, apoi un releu cu metan SS-2 care asigură stabilirea continuă a conţinutului de metan, în atmosferă, mine etc., precum şi un regulator de la distanţă a temperaturii pentru menţinerea la nivelul stabilit a temperaturii apei, produselor petroliere şi a altor medii gazoase şi lichide.
Produsele tehnice de larg consum care se livrează prin această asociaţie din U.R.S.S. se bucură de o deosebită apreciere pe piaţa românească, astfel încît aparatele şi instrumentele expuse au trezit interesul vizitatorilor.

APARATE ŞI INSTRUMENTE DE LABORATOR ŞTIINŢIFICE ŞI DE CERCETARE

Între 13—17 noiembrie 1972 a avut loc la Bucureşti, în Sala Palatului R. S. România, o expoziţie colectivă organizată de Agenţia de publicitate internaţională „PUBLICOM" la care au fost prezentate ultimele tipuri de aparate şi instrumente de laborator, ştiinţifice şi de cercetare. Au expus firmele: „Jobling" şi „Pye Unicam" din Anglia, „Medata AB" din Suedia şi Carl Zeiss-Opton din R. F. a Germaniei.
Numeroşi specialişti şi cercetători din cadrul ICECHIM, Combinatul petrochimic—Piteşti, Centrul de cercetări farmaceutice, cadre didactice de la catedrele de chimie analitică etc., au studiat exponatele, asistînd la demonstraţii cu diferite aparate şi instrumente. Reprezentanţii firmelor, au acordat consultaţii tehnice şi au pus la dispoziţie prospecte de utilizare.
Firma Peye Unicam a prezentat aparate de mare utilitate, ca, de exemplu, aparatul de programare a temperaturii SP 876 seria 2, spectrofotometrul în ultraviolet SP 1800, care asigură o mare precizie în analize, un aparat de cromatografie în fază lichidă, şi spectrofotometrele de absorbţie atomică SP 1900 şi SP 1950 aparate de o siguranţă ireproşabilă în analitică.
Compania „Jobling" renumită în producerea sticlei din borosilicat pyrex, a expus ţevi de forat în medicină, tuburi capilare, vergele, conuri de joncţiune conică, cavităţi conice, joncţiuni sferice etc., echipamente de cromatografie în fază lichidă, echipament de laboratoare clinice, monitoare de refracţie şi de absorbţie, înregistratoare servografice etc.
Din partea firmei Carl Zeiss — R. F. a Germaniei, au fost aduse la expoziţie citoscoape, microscopul electronic EM 10, spectrometrul de absorbţie atomică FMD 3, sistemul de analiză pentru chimia clinică, chimia industrială şi chimia apei, fotometrul de spectru PM 2 pentru măsurători, aparatul de măsurat culorile RFC_3 etc. Această firmă va expune în continuare aparatele la Sofia, Moscova, Zagreb şi Poznan.
Firma „Medata AB" din Suedia a prezentat vizitatorilor spirometrul 840 Ohio, filtre „Acroflow", filtre cu disc plat, vicatestul pentru 6 l capacitate, analizorul de oxigen Oxycon, sistemul universal de respiraţie URS 701, cuvete pentru spectrofotometre şi spectrofluorimetru, densitometrul D-400, spectafluorimetrul DC 3000, fotometrul digital skalar, pipete automate ş.a.

◇ ◇ ◇

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Fabricarea polietilenei de densitate mare după procedeul în fază gazoasă

2. Un procedeu îmbunătățit de fabricare a anhidridei maleice.

3. Fabricarea acidului nicotinic după o metodă continuă.

4. Uniunea Sovietică dezvoltă procedeul semihidrat de fabricare a acidului fosforic.

5. Obținerea policloratului prin tehnici de turnare și polimerizare a monomerului.

6. Propuneri de rezolvare a lipsei de surse de energie.

7. Dezvoltarea anvelopelor cu cord radiale de oțel

8. Spectrele de rezonanță paramagnetică, mijloc de diagnosticare al cancerului

9. Procedeu de obținere a α—olefinelor ultrapure

10. Scurte știri

1. În Suedia la Stenungsund a intrat în funcțiune prima instalație industrială din lume pentru fabricarea polietilenei de densitate mare după procedeul în fază gazoasă aparținînd Societății Union Carbide. O unitate asemănătoare este în construcție în Australia și urmează a fi gata în cursul anului 1973.

Capacitatea proiectată de 35 000 t/an a fost ușor atinsă o dată cu parametrii prevăzuți inițial.

Avantajele principale ale procesului constau în investiții și costuri de fabricație reduse. Cheia succesului o formează catalizatorul unic pe bază de compuși de crom activi, pus la punct de Union Carbide, care permite obținerea unui randament mare de fabricație fără a fi necesară o recuperare costisitoare a solventului, precum și absența efluenților. Reacția de polimerizare în fază gazoasă înlătură faza de recuperare a solventului. De asemenea, polimerul nu trebuie spălat sau uscat. De aici, investiții și costuri de fabricație cu mult mai scăzute în comparație cu celelalte metode.

După această metodă, etilena, cantități mici de hidrogen, catalizatorul și comonomerul, — dacă se utilizează, sînt introduse continuu în reactor în fază gazoasă, unde are loc reacția de polimerizare la presiunea de 20 kg/cm² și la temperatura cuprinsă între 85°C și 100°C.

Etilena folosită este de înaltă puritate; ea conține impurități mai puțin de 0,1 p.p.m. Catalizatorul este sub formă de pulbere.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pentru 1 kg polietilenă fabricată după acest procedeu sînt următoarele :

MATERII PRIME

etilenă	1,066 kg/kg
hidrogen	urme
catalizator	0,0035 kg/kg

UTILITĂȚI PENTRU PRODUSUL PUDRA

abur de 5 atm	0,2 kg
energie electrică	0,45 kwh
apă de răcire (10°C)	0,25 m³
gaz inert de puritate medie	0,08 Nm³
gaz inert de puritate înaltă	0,006 Nm³
aer comprimat pentru AMC	0,05 Nm³

UTILITĂȚI PENTRU FINISARE

abur de presiune înaltă	0,25 kg
energie electrică	0,35 kwh
apă răcire	0,7 m³

2. Societatea elvețiană Alusuisse în colaborare cu UCB of Belgium, a pus la punct un procedeu îmbunătățit de fabricare a anhidridei maleice. Prima a studiat faza de oxidare, iar cealaltă purificarea. Oxidarea catalitică se caracterizează printr-o viață lungă a catalizatorului 30—36 linii, cu menținerea în același timp a unor randamente mari de transformare a benzenului în anhidridă maleică brută. Astfel, la început randamentul este de 91—92%, scade apoi după 24 luni la 85—86% și ajunge după 30 luni la 81—82%.

Pentru purificarea anhidridei maleice se folosesc evaporatoare film, eliminîndu-se astfel deshidratarea cu orto-xilen. De aici, reduceri de investiții și pierderi minime de fabricație, randamentul la purificare fiind constant de 97,5%.

3. De curînd s-a pus la punct un procedeu continuu de fabricare a acidului nicotinic și a derivaților nicotinamidici, ca urmare a cererii mereu crescînde a acestor produse. Noua metodă constă în oxidarea continuă a metiletilpiridinei cu acid azotic în prezența unei sări de cupru, urmată de hidroliza în mediu apos a produsului insolubil format, (sarea de cupru a acidului isocincomeronic) cu ajutorul hidroxidului de sodiu. Sarea de sodiu solubilă rezultată, se separă din oxidul metalic solid, după care isocincomeronatul de sodiu se tratează cu acid sulfuric pentru a se forma isoacidul pur.

Prin decarboxilarea continuă la temperatură și presiune ridicată a isoacidului sub formă de pulpă, acesta trece în acid nicotinic, care, prin cristalizare și decolorare, rezultă în stare pură potrivit pentru a fi folosit în industria farmaceutică și pentru hrana animalelor.

4. În Uniunea Sovietică, în cadrul combinatului de topire a cuprului de la Krasnouralsk, a intrat în funcțiune la începutul acestui an o fabrică de acid fosforic pe cale umedă, care aplică noul procedeu cu semihidrat, fiind prima în țară la scară industrială de acest fel.

Procedeul a fost pus la punct de Institutul Politehnic din Ural în cooperare cu tehnicienii de la Combinatul din Krasnouralsk. Adoptarea noului procedeu a avut ca urmare creșterea capacității de producție a fabricii de superfosfat concentrat cu 25%.

Procedeul cu semihidrat a fost studiat prima dată în Anglia de către Societatea Fisons, la început într-o instalație pilot și apoi una semiindustrială de 40 t P_2O_5/zi. În 1970 s-a dat în exploatare în Olanda prima fabrică industrială de 60 000 t P_2O_5/an care utilizează ca materie primă fosforită de Togo. Această instalație produce într-o singură treaptă acid fosforic de 50% P_2O_5.

Acidul fosforic obținut în fabrica de la Krasnouralsk are o concentrație cuprinsă între 33% și 40% P_2O_5, în funcție de necesități. Astfel, pentru fabricarea superfosfatului concentrat și a îngrășămintelor complexe, acidul fosforic trebuie să fie de 37—40% P_2O_5, în timp ce o creștere accentuată a producției se realizează atunci cînd acidul este de 33—37% P_2O_5.

Apatita reacționează cu acidul sulfuric în patru reactoare așezate în cascadă, avînd fiecare 30 m³. Pulpa rezultată la reacție poate fi recirculată din reactorul doi sau patru în primul reactor. Acidul sulfuric este de concentrație cuprinsă între 75 și 94%, atunci cînd acidul fosforic este de 33—37% P_2O_5, și 99%, cînd se urmărește obținerea unui acid de 37—40% P_2O_5.

Temperatura pulpei este menținută între 90° și 100°C, pe baza căldurii de reacție fără răcire, iar concentrația în P_2O_5 a fazei lichide între 470 și 600 gr/l.

Pentru o cristalizare rapidă a semihidratului, concentrația în acid sulfuric a fazei lichide a pulpei trebuie să fie de 0,5—1,5%.

O concentrație mai mare în acid sulfuric, de exemplu 3,5—6,0%, și temperatura de 100°C favorizează cristalizarea concomitentă a semihidratului și anhidritului, acesta din urmă sub forma unor cristale mici care îngreunează filtrarea și spălarea. Raportul lichid : solid al pulpei este menținut între 1 : 2 și 1 : 3, iar timpul de retenție de 4—6 ore.

Datele experimentale au arătat că timpul poate fi redus la trei ore.

În aceste condiții, semihidratul cristalizează sub formă de aglomerate sferice cu diametrul de 50—150 microni.

Cristalele de semihidrat se obțin sub forma alfa, conțin 6,3—6,8% apă de cristalizare față de 6,23% stoechiometric și sînt stabile, respectiv, nu se hidratează în timpul filtrării și spălării.

Forma sferică a cristalelor duce la viteze mari de filtrare și spălare. Filtrarea se realizează pe un filtru bandă cu pînză de nylon și o suprafață efectivă de 10 m² la o presiune de 0,4—0,6 atm. Viteza de filtrare este cuprinsă între 1 000—1 400 kg/m².h, iar timpul de funcționare al filtrului pînă la spălare de 10—15 zile.

Cristalele de semihidrat se spală cu apă de 40°—60°C, după care se repulpează cu apă și se pompează la bataluri.

Randamentul de solubilizare a P_2O_5-ului la faza de dezagregare este de 96—98% iar cel de spălare a semihidratului de 97—99%.

În momentul de față se fac cercetări de către Institutul Politehnic din Ural și Combinatul de la Krasnouralsk privind utilizarea α-semihidratului, după prelucrări

potrivite, ca liant în construcții. În acest fel, poate fi eliminat unul din dezavantajele majore ale fabricării acidului fosforic pe cale umedă.

În acest procedeu cu semihidrat, peste 40% din fluorul existent în apatită trece în gaze și poate fi recuperat ca acid fluosilicic de 10—15%, ce conține cantități insignifiante de P_2O_5.

Parametrii de fabricație stabiliți în timpul cercetării în pilot sînt dați în tabela 1.

Tabela 1

Parametrii	Nr. 1	încercării de pilot 2	3	4
Temp. pulpei la reacție, °C	93 / 85	96 / 86	95 / 83	97 / 85
Densitatea pulpei, g/cm³	1,57 / 1,61	1,55 / 1,60	1,57 / 1,62	1,51 / 1,62
Densitatea fazei lichide a pulpei, g/cm³	1,33 / 1,34	1,33 / 1,33	1,34 / 1,35	1,34 / 1,35
Conc. în H_2SO_4 a fazei lichide, gr SO_3/l	17,0 / 11,5	15,6 / 15,9	15,5 / 14,8	14,1 / 15,4
Concentrația în P_2O_5 a fazei lichide, g/l	434 / 442	435 / 442	446 / 456	452 / 459
Concentrația în P_2O_5 a acidului produs, %	32,1	31,9	32,8	33,1
Umiditatea semihidratului filtrat, %	29,1	27,8	27,9	27,1
Randamentul de solubilizare a P_2O_5 %	96,4	97,2	96,9	96,8
Randamentul de spălare a semihidratului, %	97,7	98,1	98,4	98,2

5. Folosind o tehnică de turnare a monomerului, chimiști de la Du Pont a obținut din policloral folii, plăci și forme mai complicate.

Policloralul poate fi obținut în anumite forme prin turnarea monomerului cu inițiator anionic în aceste forme în condiții în care polimerizarea nu apare, declanșînd polimerizarea de abia după umplerea formelor. Inițiatorul se adaugă deasupra temperaturii-plafon de polimerizare (58°C), se toarnă monomerul cald în forme și se polimerizează prin răcire la temperatura camerei sau la o temperatură mai scăzută. Această tehnică a fost denumită tehnică de polimerizare croitachensică. Viteza de polimerizare depinde de viteza de răcire. Temperatura limită de polimerizare variază cu concentrația și scade dacă se adaugă un diluant inert.

Inițiatorii folosiți sînt săruri de metale alcaline, conținînd un anion nucleofilic ca de exemplu terțbutoxidul de litiu. Inițiatori buni sînt și aminele terțiare ca piridina și trialchilaminele. Un dazavantaj al acestora este că se obțin polimeri cu o stabilitate termică scăzută —

Polimerizarea cloralului se inițiază și cu cloruri de tetraalchilamoniu, ca clorura de tetraburilamoniu, sau cloruri de trialchilsulfoniu. Trifenilfosfinele reacționează instantaneu și cantitative cu cloralul obținîndu-se clorură de (2,2-didoroviniloxi)-fosfoniu. Folosind clorura de fosfoniu ca inițiator se obține policloral cu o stabilitate termică bună. Polimerizînd cloralul cu acizi Lewis, ca clorura de aluminiu sau pentaclorura de antimoniu, se obține policloral, probabil prin intermediul inițierii cu ion Cl^-.

Polimerizarea cloralului pur se realizează întotdeauna cu un randament de 75—80%. O parte din monomer se poate îndepărta prin încălzire timp de 1—4 ore la 100—120°C. Pentru a îndepărta tot monomerul, policloralul trebuie supus extracției cu solvenți (metanol sau acetonă). Această operație se poate realiza fără o schimbare apreciabilă a dimensiunilor obiectului turnat. Se poate realiza o conversie de 95% a monomerului cloral prin adăugarea a 20% de diluant nereactiv înainte de polimerizare.

Cloralul copolimerizează ușor cu izocianații sau cetone prin polimerizare criotachensică. Copolimeri cu conținut mare de policloral sînt insolubili, ca și cloralul homopolimerizat. Inițiatorii pentru copolimerizare sînt în general aceeași cu cei folosiți pentru homopolimerizare.

Deoarece polimerii de cloral nu pot fi presați sau prelucrați similar, piesele de policloral se obțin prin ștanțare sau prelucrare prin aşchiere. Policloralul rezistă mai bine la șoc decît polimetilmetacrilatul.

Policloralul nu arde chiar la o suprapresiune de 1,1 at. oxigen. Polimerul nu se topește sau deformează, dar se descompune în produse gazoase într-o flacără caldă.

Policloralul este rezistent la acizi, chiar și la acid azotic fumans. Este mai puțin stabil la baze organice și se degradează ușor cu amine secundare fierbinți.

Degradarea termică a policloralului începe la 200°C. Polimerul se transformă cantitativ în monomer în special sub presiune redusă.

6. În S U A s-au făcut recent trei propuneri pentru a satisface necesarul crescînd de energie și pentru a reduce dependența țării de combustibilul fosil: o uzină de îmbogățire în U^{235} în Wyoming (a patra din SUA), o centrală nucleară bazată pe turbine de gaz (ce va fi realizată după 1980) și un sistem de sateliți la cca. 22 500 mile de pămînt care să transforme energia solară în electricitate, aceasta fiind apoi transportată la pămînt prin microunde.

S-a propus astfel realizarea unei uzine de putere bazată pe difuzie gazoasă. Firma Gulf General Atomic a semnat un contract cu Comisie pentru Energie Atomică (AEC) pentru realizarea unei centrale nucleare cu turbine de gaz, eliminîndu-se astfel ciclul uzual al turbinelor cu abur folosit actualmente în centralele de energie nucleară.

Pentru uzina de putere bazată pe difuzie gazoasă se dispune de suficiente rezerve de cărbune cu conținut scăzut în sulf și de apă.

Conceptul nou introdus de turbine de gaz nucleară este o combinare a reactorului de temperaturi înalte, răcit cu gaz (HTGR) cu un generator cu turbină de gaz bazat pe un ciclu închis de heliu. HTGR-ul este folosit pentru încălzirea heliului pînă la 800°C sau 1 500°F. Heliul fierbinte este folosit pentru antrenarea turbinelor de gaz ale generatoarelor. Sistemul are următoarele avantaje:

— Eliminarea ciclului cu turbină de abur folosit în majoritatea centralelor de energie.

— Eliminarea apei de răcire. Temperatura înaltă de ieșire a gazelor din turbină face posibilă transferarea căldurii pierdute direct atmosferei prin intermediul unor turnuri uscate de răcire.

— Randament de cca. 37%, egal cu acela obținut în majoritatea uzinelor cu HGTR cu ciclu de abur și a celor funcționînd pe baza de combustibil fosil.

— O recuperare mai rapidă a investițiilor. Costul ridicat al carburanților fosili a limitat folosirea acestora la centralele de mică putere, cu ciclu deschis. Apariția energiei nucleare a permis însă evitarea carburanților fosili scumpi și realizarea unor centrale electrice de bază la costuri rezonabile.

Cea mai modernă soluție de obținere de energie electrică o constituie sistemul bazat pe sateliți de transformare a energiei solare în energie electrică. În esență sistemul va fi alcătuit din două baterii enorme de celule solare ce s-ar mișca pe o orbită circumterestră aflată la cca. 22 500 mile de pămînt. Fiecare baterie de celule va avea o suprafață de 25 km². Componentele bateriilor ar urma să fie amplasate în spațiu cu ajutorul unor navete cosmice (~1 000 de zboruri). Deși randamentul de transformare a energiei solare în energie electrică va fi doar de 10%, se va folosi un sistem foarte eficient de transmitere a energiei la pămînt prin microunde, astfel încît 68% din energia furnizată de celule va fi captată pe pămînt. Sistemul va furniza 10 000 Mw, energie suficientă pentru un oraș de mărimea New-York-ului anilor 2 000.

7. În momentul de față se pare că sîrma de oțel va fi materialul preponderent pentru anvelopele cu cord radial. Fibrele

poliesterice marchează şi ele o creştere a folosirii lor ca material de cord, în schimb materialul de cord cel mai folosit în ultimii ani, fibrele de sticlă, va fi mai puţin folosit în viitorii ani.
Anvelopele radiale sînt superioare în multe privinţe anvelopelor obişnuite. Ele oferă o mai bună rezistenţă la uzură, o rezistenţă mai redusă la rulare (aceasta înseamnă mai multe mile per unitatea de carburant, pentru maşină), o mai bună stabilitate la viteze mari şi o montare mai uşoară.
Aproximativ se pot face următoarele aprecieri: o anvelopă radială rezistă la 40 000 mile, o anvelopă înfăşurată diagonal 30 000 mile şi o anvelopă pliată diagonal 20 000 mile.
Anvelopele pliate diagonal se execută din pliuri simple ce se trag pe o tobă, anvelopele înfăşurate diagonal se execută tot din pliuri, dar între pliuri se înfăşoară fibre de armare. Anvelopele radiale se realizează prin fixare radială a pliurilor pe o carcasă şi armarea lor cu fibre sintetice sau sîrmă de oţel. Aceste diferenţe tehnologice între tipurile de anvelope reclamă şi utilaje diferite.

8. A fost dezvoltată o tehnică relativ simplă de diagnosticare a cancerului pe baza spectrelor de rezonanţă electron-paramagnetică a unor probe de sînge de la persoane suferind de cancer. Prin această metodă se poate atît diagnostica cancerul cît şi urmări evoluţia şi terapia cancerului.
Spectrele de rezonanţă electron-paramagnetică (REP) ale unor probe de sînge de la un bolnav de osteosarcom au prezentat maxime de amplitudine, care s-au modificat după tratamentul chemoterapeutic şi radio terapeutic. Înainte de dezvoltarea acestei tehnici s-au publicat spectre de ţesuturi canceroase şi de ţesuturi sănătoase ale aceluiaşi organ de animal care prezentau diferenţe între rapoartele valoarea g-frecvenţa cîmpului, ceea ce permitea măsurarea poziţiei liniilor spectrale independent de instrumentul folosit. S-a constatat că se pot trage concluzii din spectrele REP ale probelor de sînge chiar în prezenţa unor probe de ţesut de la acelaşi pacient.
Alte boli, de exemplu hepatita, modifică şi ele amplitudinea şi poziţia liniilor spectrale, însă într-o măsură mult mai mică decît o fac bolile maligne. Astfel, alte boli nu împiedică sesizarea cancerului prin această metodă. Modificarea valorii g în spectrul probelor de la un bolnav este de 6 gauss faţă de spectrul unui pacient sănătos.

9. S-a dezvoltat un procedeu de obţinere a unor α-olefine lineare cu masă moleculară ridicată şi de înaltă puritate pe baza oligomerizării etilenei cu un catalizator de clorură de alchilaluminiu, metal tranziţional din grupa IV B.
Pînă în prezent se obţinea 1-butenă prin dimerizarea etilenei printr-o serie de metode, însă nu s-a reuşit să se obţină alfa-olefine superioare cu o puritate acceptabilă prin oligomerizarea etilenei. Actualmente acestea se obţin printr-o reacţie Ziegler la presiune înaltă cu trietil-aluminiu, destindere la presiuni scăzute, încălzire la temperaturi înalte şi substituţie sau prin deshidratarea alcoolilor natruali.
Primele două reacţii dau olefine mai mari decît C_{20}, de puritate scăzută, ultima reacţie fiind condiţionată de posibilitatea de obţinere a alcoolilor naturali respectivi.
Catalizatorul folosit este un produs de reacţie solubil dintre o clorură de alchilaluminiu şi tetraclorură de titan sau alcoxicloruri de titan, obţinut în condiţii care împiedică descompunerea produsului de titan alchilat la catalizatori Ziegler eterogeni. Un factor de bază îl constituie compoziţia catalizatorului; concentraţii mari de catalizatori şi polarităţi scăzute de solvent influenţează negativ stabilitatea catalizatorului de oligomerizare.
Pentru a se evita formarea catalizatorului Ziegler se recomandă efectuarea reacţiei în solvenţi aromatici, la temperaturi sub 25°C. Folosind diclorura de monoetil-aluminiu se poate lucra la temperaturi pînă la 70°C, chiar şi folosind ca solvenţi hidrocarburi saturate.
Linearitatea produsului este foarte bună. Deoarece masa moleculară creşte cu creşterea temperaturii şi cu descreşterea polarităţii solventului, produsul obţinut în solvenţi de n-heptan are o masă moleculară ridicată. Aceasta permite obţinerea unei game mari de ceruri alfa-olefinice cu mai mult de 30 atomi de carbon în moleculă. Totuşi, randamentele realizate în solvenţi alifatici sînt încă mai scăzute decît cele în solvenţi aromatici.
Procedeul permite obţinerea unor alfa-olefine de puritate excepţională de la masă moleculară medie de 70 pînă la 300, corespunzînd unor olefine cu C_4 pînă C_{1000}. Apare totuşi o distribuţie exponenţială a produselor, dacă apare copolimerizare. Se aleg însă astfel condiţiile procesului, încît să se obţină produsul dorit.
Procedeul nu se reduce numai la obţinerea alfa-olefinelor de puritate înaltă. La presiuni mai scăzute de etilenă procesul poate fi condus astfel încît să se obţină orice procent dorit de alfa-olefina respectivă. Totuşi, avantajul de bază al procedeului este că se pot obţine alfa-olefine pure cu număr par sau impar de atomi de carbon, procedeul fiind îndeosebi potrivit pentru molecule mai mari de C_{10}.
Produsele mai mari de C_{20} pot fi separate prin distilare sau cristalizare, obţinîndu-se ceruri albe cu puncte de topire ridicate. Terminaţiile nesaturate permit o funcţionalizare uşoară, obţinîndu-se astfel produse cu variate aplicaţii. De asemenea, produsele pot fi hidrogenate, obţinîndu-se parafine normale de puritate înaltă.
Distribuţia maselor moleculare medii este influenţabilă de catalizatori şi de parametrii de polimerizare. Astfel, se pot obţine produse cu masă moleculară mai ridicată mărind conţinutul în alchil al clorurii de alchil-aluminiu, mărind temperatura de oligomerizare sau scăzînd polaritatea solventului. Concentraţii mai mari de etilenă sau concentraţii mai scăzute de produs sînt folosite pentru a creşte puritatea alfa-olefinelor.
S-au elaborat compoziţii de catalizatori şi condiţii de cataliză, astfel încît se obţin selectivităţi şi activităţi ridicate într-un domeniu de temperatură cuprins între —70°C şi 70°C. Activitatea cea mai bună s-a obţinut în solvenţii cei mai polari folosiţi, aromate halogenate, care favorizează formarea speciilor ionice în catalizatori. S-au obţinut randamente de oligomerizare mai mari de 1 000 g/oră per gram de $TiCl_4$. S-au obţinut olefine de puritate înaltă şi pentru concentraţii mai mari de 50% (în greutate) produs în solvent.
Practic se amestecă catalizatorul cu solventul într-un reactor continuu, controlîndu-se cît mai exact concentraţia, temperatura şi timpul de staţionare. Soluţia cu catalizator este introdusă în unul sau mai multe reactoare de oligomerizare, în funcţie de mărimea instalaţiei. Produsul oligomeric este trecut, la concentraţia dorită, într-un separator de catalizator, rezidurile solubile de catalizator fiind îndepărtate. Etilena nereacţionată este comprimată, uscată şi recirculată. Soluţia finală se încălzeşte pentru dizolvarea completă a cerurilor, se filtrează de componente solide, ca de exemplu polimeri înalţi. Distilarea se realizează în mai multe turnuri în funcţie de numărul de fracţiuni de obţinut. Solventul este uscat şi recirculat. Deşi procesul n-a fost încă încercat la scară pilot, nu se prevăd dificultăţi în industrializarea lui.

10. În Ungaria a început producţia la scară industrială a unui nou îngrăşămînt cu azot. Acesta constă dintr-un amestec de azotat de calciu şi uree şi este comercializat sub denumirea de Kaluroa. Se precizează că noul produs este la fel de eficace ca şi componenţii săi şi este foarte puţin higroscopic.

★

În Anglia a fost pus în vînzare un nou bacteriostat denumit Igrasan DP 300/IC. Se menţionează că acesta este extrem de eficace pentru materialele plastice şi cauciuc, fiind în acelaşi timp şi foarte puţin toxic.
Produsul, 2, 4,4' — triclor — 2 hidroxidifenil eter, este foarte activ faţă de bacteriile Gram-negative şi Gram-pozitive. Foarte solubil în materialele plastice, dar insolubil în apă, Igrasan DP 300/ic poate fi uşor încorporat în acestea.

★

La centrul de cercetări farmaceutice de la Irvine — California a fost sintetizat, după cercetări intensive de mai bine de doi ani, un nou compus antiviral, cunoscut sub numele de Virazole. Medicamentul este eficace în special pentru animale, împotriva gripei sau a altor boli respiratorii. Virazole-ul este un nucleozid de sinteză a cărui structură este asemănătoare cu a unor acizi nucleici precursori. Structura chimică este 1, b-d-ribofuranosil-1,2,4 triazol-3-carboxiamidă.

★

Societatea japoneză Yananouchi Pharmaceutical Co. a anunţat că a obţinut rezultate importante în sinteza unuia din cei mai importanţi hormoni şi anume Prostaglandina, recent descoperit de cercetătorii de la Universitatea Harvard — Statele Unite.
Pe baza formulei stabilite la Harvard încă alte două firme una din SUA şi alta din Japonia au mai sintetizat Prostaglandina, dar pînă în momentul de faţă nici una nu a trecut la fază industrială.

□ □ □

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Industria chimică din R. P. Polonă a cunoscut în ultimele două decenii o dezvoltare multilaterală, care a creat bazele unei activități susținute de engineering. Din punct de vedere organizatoric, activitatea de construcții de instalații și de construcții de mașini este concentrată în cadrul CHEMAK, care acoperă circa 70% din capacitatea de producție a uzinelor constructoare de utilaj chimic. CHEMAK construiește nu numai instalații chimice, ci și fabrici de zahăr, și produce utilaje, armături, instalații de frig etc. De asemenea, CHEMAK deține sectoare de proiectare și de construcții montaj, numărul total de salariați al CHEMAK atingînd 30 000 de persoane. Principalele unități ale grupului CHEMAK sînt:

— Societatea CHEMADEX, pentru proiectarea și livrarea de instalații chimice complete, cu sediile la Varșovia și Cracovia, care oferă instalații petrochimice, ca, de exemplu, pentru obținerea butanolului și octanolului și instalații pentru produse intermediare pentru industria fibrelor sintetice și a materialelor plastice.

— Societatea ZUP de la Nisa, care livrează instalații pentru fabricarea acidului sulfuric, rafinării de petrol, instalații de piroliză și instalații de reformare.

— Societatea CHEMAR de la Kielce, care se ocupă cu livrarea de instalații de amoniac, acid azotic, acid fosforic, îngrășăminte cu azot și produse chimice de bază.

— Întreprinderea de instalații chimice de la Wyry, care oferă instalații pentru producerea fluosilicatului, a polistirenului, a coloranților și a lacurilor și vopselelor, precum și a produselor farmaceutice.

— Societatea CHEMET de la Tarnowskie Gory, care livrează instalații pentru anhidrida ftalică și a altor produse intermediare pentru industria de sinteză organică.

— Grupul CHEMAK, prin cele cinci societăți pe care le deține, a reușit, în cele două decenii de activitate, să livreze și să pună în funcțiune peste 200 de instalații chimice pentru industria chimică poloneză și peste 50 de instalații pentru străinătate, din care peste 90% au fost realizate în ultimul deceniu. Printre acestea se enumeră instalații de acid sulfuric, octanol, butanol, anhidridă ftalică, formaldehidă, coloranți, acid citric, fenol, litopon, bicromat de sodiu, borax, sulfură de sodiu, sulfură de bariu, rășini fenolformaldehidice, acid fosforic etc. S-au exportat instalații în următoarele țări: Egipt, Bulgaria, R. P. China, R. D. Germană, Irak, Jugoslavia, Coreea, Pakistan, Cehoslovacia, Tunisia, Turcia, Uniunea Sovietică și Ungaria. Printre instalațiile livrate figurează și linii de acid sulfuric de 300 000 și 360 000 t/an în R. D. Germană, Cehoslovacia, U.R.S.S., precum și instalații de anhidridă ftalică pentru aceleași țări. În actualul cincinal activitatea de furnizor general al grupului CHEMAK urmează să crească în medie cu 10% anual. Exportul de instalații se realizează prin întreprinderea de comerț exterior POLIMEX-CEKOP. Pentru realizarea anumitor utilaje, grupul CHEMAK a preluat licențe de la următoarele firme: ENSA — Franța, Dorr-Oliver — Olanda Newell — Dunford, Power-Gas și Foster Wheeler — Anglia. Halberg, Babcock-Wilcox, Eckert-Ziegler — R. F. a Germaniei, A G M-Austria și Asfina — Elveția. În cadrul societății Z U P se produc următoarele tipuri de utilaje: filtre, cristalizatoare, separatoare, schimbătoare de căldură, reactoare, coloane, uscătoare, amestecătoare, granulatoare, rezervoare, celule de electroliză prese hidraulice, iar pentru industria zahărului, difuzoare, filtre, uscătoare și alte utilaje specifice acestei industrii. Societatea Z U P a livrat, în afara unor utilaje disparate, peste 30 de instalații complete din care se menționează:

— șase instalații de acid sulfuric din pirită a cîte 180 000 t/an fiecare pentru U.R.S.S.;

— patru instalații de acid sulfuric din pirită a cîte 360 000 t/an fiecare pentru U.R.S.S.;

— patru instalații de acid sulfuric din sulf, de cîte 100 000 t/an fiecare, din care una pentru U.R.S.S., două pentru Cehoslovacia și una pentru Polonia;

— două instalații de acid sulfuric din sulf de cîte 200 000 t/an fiecare, din care una pentru Ungaria și cealaltă pentru R. D. Germană;

— două instalații de acid sulfuric din sulf de cîte 300 000 t/an, din care una pentru R. F. a Germaniei și una pentru R. D. Germană;

— două instalații de acid sulfuric a cîte 60 000 t/an și una de 72 000 t/an pentru Polonia, folosind ca materii prime gazele reziduale rezultate de la prelucrarea sulfurilor metalelor neferoase. Aceeași întreprindere a mai livrat următoarele instalații:

— două instalații de reformare catalitică de către 300 000 t/an pentru Polonia;

— o instalație de epurare a apelor reziduale pentru Egipt;

— o instalație de acid sulfuric pentru Tunisia;

— o instalație de îngrășăminte N P K de 460 000 t/an pentru Polonia. Z U P este furnizor general pentru instalații de acid sulfuric din sulf elementar cu capacități de producție între 100 000 și 500 000 t/an.

Un nou produs realizat de Z U P este instalația de deparafinare a uleiurilor prin răcire cu amoniac.

Activitatea de cercetare și dezvoltare pentru instalații chimice este realizată de centrala CEBEA, începînd din anul 1947. Această centrală deține mai multe institute, din care se menționează Koksoproject și Naftoproject, un centru de proiectare pentru tehnica frigului etc. Pe baza proiectelor elaborate s-au realizat, printre altele, recipiente pentru presiuni de pînă la 500 at, iar în următorii doi ani se prevede construirea de recipienți de pînă la 1 000 at și cu diametrul de peste 1 000 mm. De asemenea, s-au construit reactoare, autoclave, vase cu amestecător, cristalizatoare, schimbătoare de căldură cu suprafețe de transfer de pînă la 120 m^2 și presiuni pînă la 25 at, filtre cu vid și cu presiune, centrifuge industriale orizontale și verticale cu funcționare continuă și periodică, separatoare cu șurub melcot și pulsatorii, centrifuge pentru zahăr, mori, evaporatoare, multe dintre ele acoperite de brevete proprii. De asemenea, în cadrul instalațiilor de frig, se construiesc și instalații de climatizare.

În R. P. Polonă există nu mai puțin de 21 de fabrici de pompe, care produc pompe centrifuge, pompe submersibile, pompe cu membrană, pompe cu piston, pompe rotative etc. Industria chimică din R. P. Polonă a cunoscut o puternică dezvoltare în domeniul industriei anorganice în principal, ca urmare a descoperirii unor importante zăcăminte de sulf și, în ultimii ani, a industriei petrochimice.

Dintre sectoarele industriei chimice anorganice, un sector care a cunoscut o dezvoltare spectaculoasă este cel al îngrășămintelor chimice. În cadrul acestui sector, în anul 1971 s-a produs pentru prima dată superfosfat triplu într-o instalație nouă, pusă în funcțiune la Gdansk. Investițiile alocate sectorului de îngrășăminte vor permite ca în anul 1975 Polonia să producă 1 mil. t/an P_2O_5. Trebuie remarcat faptul că producția agricolă din Polonia nu acoperea în anii de imediat după cel de-al doilea război mondial necesarul de alimente al țării și, ca urmare, s-au acordat investiții importante pentru dezvoltarea agriculturii și dotarea ei cu utilaje mecanizate și cu îngrășăminte. În urma eforturilor depuse, producția agricolă a anului 1970 a fost cu 75% mai mare decît în 1950 și cu 40% mai mare decît în 1960. Consumul de îngrășăminte chimice a crescut în această perioadă într-un ritm similar, de la 19 kg/ha în anul 1951, la 39 kg/ha în 1961 și, respectiv, la 124 kg/ha în anul 1971. Producția de mașini agricole a

crescut în cele două decenii menţionate de peste cinci ori. Îngrăşămintele fosfatice s-au dezvoltat iniţial sub formă de superfosfat, a cărui producţie a crescut de la 70 000 t/an P_2O_5 în 1950 la 250 000 t/an P_2O_5 în 1965 şi la peste 400 000 t/an P_2O_5 în 1970, datorită investiţiilor relativ reduse pe care o astfel de fabricaţie le necesita şi a existenţei unor zăcăminte importante de sulf, care permiteau, de asemenea, cu investiţii reduse, obţinerea de acid sulfuric ieftin. De asemenea, în Polonia se producea şi supertomasina obţinută prin încălzirea rocilor fosfatice (76%) cu carbonat de sodiu (18,5%) şi nisip (5,5%), la temperatura de 1 200°C, în cuptor rotativ încălzit cu cărbune. Supertomasina este fabricată la Cracovia, într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 250 000 t/an, valorificînd pe această cale roci fosfatice indigene sărace, care nu puteau fi valorificate pe altă cale. Supertomasina astfel obţinută avea un conţinut de 15% P_2O_5 solubil în cetat. În anul 1952 s-a trecut la folosirea de Kolafosfat, fapt ce a permis ridicarea conţinutului în P_2O_5 solubil al produsului finit la 27,5%. În prezent, instalaţia funcţionează cu amestecuri de minereuri fosfatice atît indigene, cît şi importate.

Superfosfatul triplu granulat se realizează, aşa cum s-a mai amintit, într-o nouă instalaţie cu o capacitate de producţie de 165 000 t/an P_2O_5, construită la Gdansk, de către filiala engleză a firmei Dorr — Oliver. Instalaţia conţine două linii de acid fosforic de cîte 55 000 t/an P_2O_5. În afara instalaţiei de la Gdansk, în Polonia s-a mai construit o modernă instalaţie de îngrăşăminte fosfatice, la Police. Această platformă cuprinde o instalaţie de acid sulfuric de 400 000 t/an şi o instalaţie de acid fosforic de 110 000 t/an, ambele construite de polonezi, precum şi o instalaţie de fosfat de amoniu de 450 000 t/an construită în colaborare cu firma Dorr-Oliver, care a mai livrat şi o instalaţie de concentrare a acidului fosforic de la 30% P_2O_5 la 50% P_2O_5, cu o capacitate de producţie de 220 000 t/an P_2O_5. Anul acesta, se pune în funcţiune o a doua linie de acid fosforic de 110 000 t/an P_2O_5 şi se află în fază de construcţie o linie de NPK, cu o producţie de 455 000 t/an. În viitor se prevede construirea unei a treia linii de acid fosforic de 110 000 t/an P_2O_5, care va fi pusă în funcţiune în anul 1974. Dinamica producţiei de îngrăşăminte fosfatice în Polonia este următoarea, în mii t P_2O_5/an:

	1950	1960	1970	1975
Superfosfat simplu	70	126	450	400
Superfosfat triplu	—	—	19	165
Supertomasină	13	66	85	85
Rocă măcinată	—	11	35	35
Fosfat de amoniu	—	—	10	220
Îngrăşăminte N P K	—	—	—	110
Alte forme	—	1	1	—
Total	83	207	600	1 025

După unele estimări, la nivelul anului 1975 producţia de îngrăşăminte fosfatice va fi excedentară faţă de consumul intern, creîndu-se disponibilităţi pentru export. Este de remarcat faptul că în ultimul an situaţia staţionară, în ceea ce priveşte nivelul capacităţilor de producţie, existentă în ţările capitaliste s-a modificat în favoarea alocării de noi investiţii, ca urmare a creşterii continue a consumului de îngrăşăminte. Astfel, în comparaţie cu anul 1971/1972, în care capacitatea mondială de acid fosforic prin procedeul umed a atins 14,5 mil. t/an, în anul 1972/73 sînt prevăzute noi investiţii pentru extinderea instalaţiilor existente sau pentru crearea unor noi capacităţi totalizînd 3,5 mil. t/an. Dintre acestea, 1 mil. t sînt prevăzute a se realiza în continentul nord-american, alt milion de tone P_2O_5 sînt prevăzute în ţările nord-africane deţinătoare de zăcăminte fosfatice, iar restul de 1,5 mil. t P_2O_5 sînt prevăzute în alte ţări, ca: Franţa, Spania, Suedia, Finlanda, Grecia, Turcia, India, Bangladesh, Japonia şi Brazilia. Majoritatea instalaţiilor sînt prevăzute a intra în funcţiune în 1973, restul în anul 1974.

În S.U.A., creşterea de capacitate de producţie de acid fosforic reprezintă diferenţa dintre capacităţile de producţie ale noilor instalaţii ce urmează a fi puse în funcţiune şi capacităţile ce se dezafectează în aceeaşi perioadă, ca urmare a neeconomicităţii procedeelor folosite. În acest sens, numai patru din cele opt instalaţii anunţate că vor fi dezafectate în anii 1972—1974 depăşeşte 500 000 t/an P_2O_5.

În ţările nord-africane, noile capacităţi de producţie au menirea să valorifice local, la o treaptă superioară, zăcămintele de fosforite de care dispun. În general, aceste ţări preconizează exportul de P_2O_5 sub formă de acid fosforic sau de fosfat de amoniu. În Tunisia s-a încheiat un tratat de cooperare cu Polonia pentru exploatarea zăcămintelor de fosforite. Ţările europene menţionate îşi dezvoltă capacităţile de producţie de acid fosforic pe seama unor zăcăminte de sulf proprii şi a unor fosforite importate. Majoritatea ţărilor care îşi dezvoltă capacităţile de producţie a îngrăşămintelor fosfatice prevăd un disponibil pentru export, contînd că în viitorul apropiat India, Brazilia şi Columbia vor deveni consumatori importanţi. În tabela 1 se indică previziunile de export de acid fosforic estimate de cîteva ţări pentru anul 1976, în mii t/an P_2O_5.

Tabela 1

Maroc	330
Algeria	165
Tunisia	240
Israel	165
Iran	95
Mexic	300
Total 6 ţări	1 295

În industria îngrăşămintelor chimice sînt de semnalat următoarele progrese:

— un nou procedeu pentru obţinerea directă a carbonatului de potasiu din clorură de potasiu, care nu necesită nici hidroxid de potasiu, şi nici săruri de magneziu. Carbonatul de potasiu nu a avut pînă acum o importanţă deosebită în industria de îngrăşăminte, în agricultură semnalîndu-se puţine culturi în care clorura de potasiu nu a putut fi utilizată datorită anionului, cum este, de exemplu, cazul culturilor de tutun. În această ultimă situaţie se foloseşte fie azotatul sau fosfatul de potasiu, fie sulfatul de potasiu, care pînă în prezent a fost mai ieftin decît carbonatul de potasiu. Alte domenii de utilizare, ca industria sticlei şi a tuburilor catodice sau în absorbţia bioxidului de carbon din diverse amestecuri de gaze industriale, industria săpunurilor, a pulberilor extinctoare etc., au impus de multă vreme fabricaţia industrială a carbonatului de potasiu. Spre deosebire de carbonatul de sodiu, carbonatul de potasiu nu poate fi fabricat din clorura respectivă prin procedeul Solvay, întrucît bicarbonatul de potasiu, fiind mai solubil decît cel de sodiu, nu poate fi separat din soluţie. De obicei, carbonatul de potasiu se prepară tratînd soluţiile de clorură de potasiu cu săruri de magneziu, cu formarea unui precipitat mixt de carbonat de potasiu şi magneziu, care poate fi descompus într-o soluţie de carbonat de potasiu şi carbonat de magneziu insolubil, prin încălzirea suspensiei apoase sub presiune sau prin tratarea ei la rece cu magnezie.

Recent, un grup de cercetători francezi au pus la punct un procedeu nou de obţinere a carbonatului de potasiu, foarte asemănător procedeului Solvay de obţinere a carbonatului de sodiu. Noul procedeu este comun pînă la faza de obţinere a bicarbonatului de potasiu, care, după separare, este calcinat la carbonat. Procedeul poate fi astfel condus încît se poate obţine fie carbonat de potasiu, fie bicarbonat de potasiu. Problema solubilităţii bicarbonatului de potasiu a fost rezolvată folosind în locul unei soluţii amoniacale un amestec de apă şi izopropilamină ca mediu de reacţie. Soluţiile de la filtrarea bicarbonatului sînt trecute printr-o coloană de stripare cu abur, care antrenează bioxidul de carbon şi izopropilamina, aceasta din urmă fiind recuperată într-un condensator. Soluţia apoasă rămasă este tratată cu var, pentru a elimina ultimele urme de izopropilamină sub formă de izopropilaminclorhidrat, în soluţie rămînînd clorura de calciu. În principiu, fabricaţia carbonatului de potasiu constă în suspendarea clorurii de potasiu măcinate într-un amestec de apă şi izopropilamină, ce se saturează în contracurent cu bioxid de carbon. Bicarbonatul de potasiu format, rezultînd sub formă de suspensie, este filtrat. Bioxidul de carbon neabsorbit în circuitul principal este folosit la carbonatarea soluţiei de amină recuperată. Bicarbonatul de potasiu brut astfel obţinut este purificat prin spălare şi apoi uscat cu aer cald într-un cuptor rotativ. Dacă se doreşte ca produs finit carbonatul de potasiu, se ridică temperatura cuptorului la cea de calcinare a bicarbonatului, în timp ce, dacă se doreşte ca produsul finit să fie bicarbonatul de potasiu, cuptorul este folosit numai pentru uscare.

Pe tona de carbonat de potasiu conținînd 46,9% K_2O și, respectiv, 1% K_2CO_3, 0,15···0,30% KCl, 0,01% K_2SO_4, 0,01—0,04% insolubile, 0,001—0,002% Fe și 0,04% $NaHCO_3$, se realizează prin procedeul descris următoarele consumuri de materii prime și utilități:

— clorură de potasiu (61% K_2O)	900 kg
— bioxid de carbon	470 kg
— var (85% CaO)	350 kg
— izopropilamină	4 kg
— apă de răcire	80 m^3
— apă de proces	1,5 m^3
— abur	1,6 t
— energie electrică	150 Kwh

Este posibil ca noul procedeu să permită obținerea unui carbonat de potasiu ieftin, care să deschidă acestui produs posibilitatea de a fi folosit ca îngrășămînt.

— Ultrasunetele au fost utilizate în Uniunea Sovietică ca mijloc de accelerare a procesului de atac al rocilor fosfatice cu acizi. Cercetările efectuate la Voskresensk și, ulterior, experimentările făcute pe scară industrială la acidularea rocilor fosfatice cu acid sulfuric sau azotic au dus la concluzia că omogenizarea masei de reacție prin agitație cu ajutorul ultrasunetelor permite creșterea producției cu circa 10% în instalațiile existente. Rezultatele obținute duc la concluzia că omogenizarea masei de reacție cu ajutorul ultrasunetelor va fi introdusă și în alte uzine de îngrășăminte.

— Utilizarea fluorului rezultat la atacul cu acizi al minereurilor de fosfor constituie o problemă acută a tuturor fabricilor de superfosfat sau de acid fosforic pe cale umedă, atît din punct de vedere economic, cît și, în mod deosebit, în ultimii ani din punctul de vedere al poluării mediului înconjurător, așa încît orice soluție nouă care să valorifice acidul fluorhidric rezidual sub forma unui produs din a cărui fabricație să nu rezulte gaze sau fluide reziduale este binevenită. Pe de altă parte, tradiționalele surse de fluor natural sînt din ce în ce mai greu de găsit, în timp ce industria aluminiului este în continuă dezvoltare. Fluorul mai este utilizat și în fabricația de compuși organici fluorurați, precum și la concentrarea izotopului radioactiv, la prelucrarea minereurilor de uraniu. La un nivel de producție de aluminiu de circa 10 mil. t/an pe plan mondial, se consumă anual circa 300 000 t fluorură de aluminiu și alte 300 000 t criolit. Cantitățile de acid fluosilicic necesare pentru acoperirea acestui consum sînt de circa 500 000 t/an, cantități echivalente cu potențialul actual al industriei de îngrășăminte. Din fabricația de zăcăminte fosfatice prin atacul minereurilor cu acizi rezultă acid fluosilicic, datorită conținutului de silice existent în roci. În lipsa acesteia, rezultă acid fluorhidric, care, fiind și mai corosiv, se preferă adaosul de silice, pentru ca produsul rezultat să fie acidul fluosilicic. Printre procedeele de transformare a acidului fluosilicic cu fluorură de aluminiu figurează TVA, în care gazele conținînd acid fluosilicic sînt spalate cu amoniac soluție, cu formare de fluorură de amoniu, care, în contact cu sulfatul de aluminiu, formează criolitul de amoniu. Acesta este separat și calcinat ca atare sau după adaosul de hidroxid de aluminiu. Un alt procedeu, pus la punct de grupul austriac OSW, constă din tratarea unei sări de aluminiu cu acid fluosilicic, cu separarea silicei și cristalizarea fluorurii de aluminiu prin cristalizare. Aceasta din urmă este uscată și calcinată, pentru obținerea sării anhidre.

La sesiunea de comunicări a Societății de îngrășăminte britanice, ce a avut loc în luna mai 1972, la Londra, un grup de cercetători olandezi au prezentat un referat cu privire la un procedeu nou, continuu, de obținere a fluorurii de aluminiu, cu randamente bune, din acid fluosilicic, fără să se producă vreun deșeu, lichid sau gaz. Fluorura de aluminiu rezultată prin acest procedeu satisface calitativ cererile industriei de aluminiu, conținutul în P_2O_5 de sub 0,1% din produsul finit neafectînd utilizarea lui. Cu toate acestea, în continuare se studiază posibilitatea reducerii acestui conținut. Ca și în procedeul TVA, în acest procedeu, denumit UKF, purtătorul de fluor este fluorura de amoniu. Procedeul UKF cuprinde cinci faze. În prima are loc descompunerea acidului fluosilicic și precipitarea silicei, care este separată. În faza a doua are loc precipitarea și eliminarea fosfaților existenți. În faza a treia se obține, din fluorura de amoniu și alumină, criolitul de amoniu. Faza a patra: amestecul de criolit de amoniu și alumina este calcinat și uscat, iar faza a cincea constă din recuperarea și reciclarea amoniacului.

Separarea silicei în prima fază decurge în reactoare, la temperatura de 80°C, în care acidul fluosilicic, în soluție cu o concentrație de 16,5—17%, este tratat cu amoniac lichid. În funcție de concentrația folosită a acidului fluosilicic se realizează condițiile de precipitare și separare a silicei. Menținerea temperaturii la 80°C se realizează prin adaosul în exces de amoniac lichid, care, după terminarea reacției, este eliminat prin evaporare, astfel ca soluția de fluorură de amoniu să nu conțină un exces de amoniac liber mai mare de 2%. Tot calciul existent în acidul fluosilicic, folosit ca materie primă, precipită împreună cu siliciul sub formă de fluorură de calciu. După răcirea masei de reacție la 35°C, silicea este separată prin centrifugare. Silicea rezultată poate fi reciclată la acidularea rocilor fosfatice sau, după uscare și filtrare, poate fi utilizată ca material de umpluturi la vopsele sau la materiale plastice. După centrifugare și o singură spălare, silicea are următoarea compoziție: SiO_2 80%; CaF_2 0,5%; $(NH_4)_2SiF_6$ 3%; apă 16,5%.

Soluția de fluorură de amoniu separată conține, așa cum s-a arătat, amoniac lichid, precum și mici cantități de silice dizolvată și P_2O_5 sub formă de fosfat de amoniu. Pentru a nu depăși limita de P_2O_5 prescrisă de 0,1% în fluorura de aluminiu, raportul dintre F și P_2O_5 în soluție trebuie să fie minimum 650 : 1, situație care nu apare cînd acidul fluosilicic este rezultat ca subprodus în fabricile de superfosfat, fapt ce impune eliminarea P_2O_5 în exces. De aceea, soluția de fluorură de amoniu este amestecată cu amoniac lichid, la presiunea de 4 at, și apoi răcită la 40°C, pentru a preveni descompunerea fosfatului de amoniu format. După această reacție, soluția conține cristale mici de fosfați de amoniu $(NH_4)_3PO_4$ și $(NH_4)_7H_2(PO_4)_3$. Eliminarea acestora se realizează prin coborîrea presiunii de la 4 at la presiunea atmosferică, care reduce temperatura soluției de la 40 la 15°C, și amestecare, perioada în care cristalele de fosfați de amoniu cresc la o mărime satisfăcătoare pentru separare prin centrifugă. După centrifugarea filtratului, este încălzit pentru eliminarea excesului de amoniac. Această soluție este amestecată cu hidroxid de aluminiu, pentru formarea criolitului de amoniu. Alumina este preparată prin calcinarea hidrargilitei $(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$ într-un reactor în pat fluidizat, la temperatura de 220—320°C. Șlamul format din amestecul de fluorură de amoniu și hidroxid de aluminiu este încălzit de la 35 la 105°C și la presiunea de 7 at, și apoi este introdus în reactoare cu amestecător, în care au loc formarea criolitului de aluminiu în circa o oră. După terminarea reacției, șlamul este răcit la temperatura de sub 35°C și este adus la presiunea atmosferică și apoi centrifugat, pentru eliminarea apei. Produsul solid rezultat la centrifugă este supus uscării și calcinării, în timp ce soluția apoasă este trimisă în instalația de recuperare a amoniacului.

Calcinarea precipitatului în condiții controlate, într-un cuptor rotativ încălzit indirect, duce la formarea fluorurii de aluminiu. Amoniacul recuperat din diversele faze ale procesului este inițial absorbit în apă și apoi desorbit, uscat și comprimat, pentru a fi trimis sub formă lichidă în circuitul de fabricație. Soluția reziduală care rezultă de la desorbția amoniacului este trimisă la scruberele de reținere a fluorului de la instalația de acid fosforic.

Produsul finit rezultat prin procedeul UKF este fluorură de aluminiu cristalizată sub formă beta, care are următoarele utilizări, în afara industriei aluminiului: catalizator la izomerizarea și polimerizarea olefinelor, catalizator la cracarea cumenului în propilenă și benzen, așa încît producția acestuia va permite extinderea utilizării lui în petrochimie. Înainte de calcinare, în masa de fluorură de aluminiu se pot încorpora și alte produse, care pot fi utilizate ca promotori sau inhibitori catalitici, așa încît se pot fabrica game largi de catalizatori cu activitate specifică din fluorură de aluminiu.

Procedeul UKF necesită următoarele consumuri specifice pe tona de fluoruri de aluminiu:

acid fluosilicic exprimat în fluor	0,715 t
hidrargilit $(Al_2O_3 \cdot 3H_{20})$	0,947 t
amoniac	0,080 t
gaze naturale	300 Nm^3
energie electrică	400 kWh
aburi	5,2 t
apă de răcire	500 m^3
apă tehnologică	5 m^3

Pe tona de fluorură de aluminiu rezultă ca subprodus 0,47 t silice și 0,005—0,046 t P_2O_5.

În industria ureei este de semnalat un nou procedeu cu reciclare totală, pus la punct în Franţa, şi anume procedeul Mavrovic. În sinteza ureei, eficienţa cu care amoniacul şi bioxidul de carbon sînt transformate în produsul finit depinde de următoarele două echilibre chimice:

— echilibru de reacţie la formarea carbamatului de amoniu din bioxid de carbon şi amoniac;

— echilibru de reacţie la formarea ureei prin descompunerea carbamatului.

Presiunea şi o cantitate mică de amoniac în exces favorizează formarea carbamatului de amoniu, în timp ce temperatura favorizează descompunerea acestuia la uree. Presiunea de lucru este limitată de condiţiile fizice de realizare a instalaţiilor, în timp ce temperatura este limitată de viteza de coroziune, care creşte sensibil cu mărirea temperaturii, precum şi de tendinţa ureei de a forma produse de degradare moderate. Ca urmare a acestor factori, majoritatea procedeelor folosesc presiuni între 190 şi 230 at şi temperaturi între 175 şi 200°C, condiţii în care se poate obţine un randament de conversie de circa 70%. Ca urmare, în afară de uree şi apă, rezultă din proces şi cantităţi importante de carbamat de amoniu neconvertit, care trebuie separat. Cea mai avantajoasă cale de recuperare constă din descompunerea termică a carbamatului în amoniac şi bioxid de carbon şi separarea lor din soluţie de uree. Pentru descompunerea termică a carbamatului de amoniu există teoretic trei căi, şi anume:

— prin adaos de căldură la presiunea de reacţie;

— prin reducerea presiunii;

— prin depresarea soluţiei pînă la atingerea presiunii parţiale a amoniacului sau a bioxidului de carbon, fără să se ajungă la o reducere completă a presiunii.

Prima cale nu este practicată, datorită produselor secundare ce apar în asemenea condiţii şi a vitezei crescute de coroziune a reactanţilor, o dată cu creşterea temperaturii.

A doua cale este folosită într-un număr apreciabil de procedee, reducerea presiunii decurgînd în două sau mai multe trepte. În aceste condiţii, descompunerea carbamatului decurge la temperaturi mai joase, cu un necesar de căldură mai mic şi în condiţii de coroziune mai blînde. Aceste procedee, implicînd recomprimarea totală a reactanţilor, nu sînt deosebit de economice în ceea ce priveşte consumul de energie.

Cea de-a treia cale, care constă din reducerea parţială a presiunii soluţiei şi striparea cu amoniac sau bioxid de carbon în exces, elimină operaţia de recomprimare. În aceste condiţii, instalaţia de uree este mai simplă, necesită mai puţine compresoare şi consumă mai puţină energie. Procedeul Mavrovic, care merge pe această cale, are un consum redus de energie, care este asigurat din recuperarea căldurii de formare a carbamatului de amoniu, cînd acesta se formează din recombinarea bioxidului de carbon cu amoniacul reciclat. Această căldură transformată în abur de joasă şi medie presiune serveşte şi la concentrarea soluţiei de uree şi la preîncălzirea materiilor prime, înaintea introducerii acestora în reactor. Surplusul de căldură rezultat în aceste condiţii în reactor permite generarea a circa 55% din aburul de medie presiune necesar pentru asigurarea funcţionării primului reactor de descompunere a carbamatului de amoniu. Aceste economii de căldură duc şi la o reducere a consumului de apă de răcire, în medie cu 30%, în comparaţie cu celelalte procedee similare. Evitarea cristalizării carbamatului de amoniu din soluţie este asigurată de un analizor continuu, care reglează concentraţia soluţiei de carbamat, introducînd o umiditate corespunzătoare în gazele ce se formează în cel de-al treilea reactor de descompunere, situaţie care asigură o stabilitate a procesului.

Pentru reacţia de formare a carbamatului, amoniacul proaspăt, împreună cu cel reciclat, ambele lichefiate, sînt trimise printr-un schimbător de căldură încălzit cu soluţia de carbamat ce rezultă din reactor, şi apoi amestecată cu o cantitate mică de aer comprimat, care are rolul de a micşora acţiunea corosivă a reactanţilor în reactor. Soluţia de carbamat de amoniu reciclată este comprimată şi apoi încălzită înainte de a fi introdusă în reactor, unde vine în contact cu amoniacul şi bioxidul de carbon, încălzite la temperatura de 190°C şi presiunea de 220 at. Raportul molar NH_3/CO_2 se menţin la 4—4,5, iar cel de H_2O/CO_2 la 0,4—0,6. Raportul de conversie a bioxidului de carbon la o trecere este de circa 70%.

Produsele de reacţie, conţinînd uree, apă, carbamat de amoniu şi amoniac rezidual, sînt împărţite în două fluxuri. Cea mai mare parte, constituind primul flux, este redusă la presiunea de 21 at şi introdusă în primul reactor de descompunere. În acest reactor o parte din carbamatul de amoniu netransformat în uree se descompune în bioxid de carbon şi amoniac sub influenţa căldurii furnizate de un circuit de abur de 8 at. Amestecul de lichid şi vapori, care părăseşte reactorul de descompunere la temperatura de 158°C, trece într-un prim separator, din care gazele sînt spălate în contracurent cu cel de-al doilea flux, după ce acesta a fost expandat adiabatic la aceeaşi presiune cu primul flux şi răcit la 120°C. Cu acest prilej, din gaze se reţin vaporii de apă, gazele rămînînd cu o umiditate de circa 5%. Gazele astfel rezultate sînt reabsorbite în prima treaptă de absorbţie a circuitului de reciclare.

Produsul ce se separă pe la baza primului separator, conţinînd circa 10% carbamat de amoniu şi circa 10% din cantitatea de amoniac introdusă în reactor, este divizat în două circuite, unul principal şi altul secundar, expandat la presiunea de 2—3 at. şi tratat în mod similar în al doilea reactor de descompunere şi separator. Aburul necesar reactorului de descompunere, avînd presiunea de 1,4 at este generat în primul absorber din căldura de formare a carbamatului de amoniu.

Amoniacul şi carbamatul de amoniu ce rămîn la partea inferioară a celui de-al doilea separator sînt prelucrate la fel la presiunea atmosferică. Soluţia apoasă de uree rezultată de la cel de-al treilea separator conţine 75—76% uree, 0,2% biuret şi mici cantităţi de carbamat de amoniu şi de amoniac. Această soluţie este concentrată într-un concentrator pînă la 85% cu ajutorul căldurii cedate de circuitul de reciclare a carbamatului.

Fluxul de vapori de la cel de-al treilea separator este răcit la temperatura de 40°C prin răcire indirectă cu apă de răcire. Soluţia formată este pompată într-un al doilea absorber, care este răcit la o temperatură similară. După o nouă comprimare, lichidul de la cel de-al doilea absorber este introdus în mantaua unui generator de abur de joasă presiune în care el absoarbe şi gazele rezultate de la primul separator. Căldura recuperată în această parte a instalaţiei este suficientă pentru a genera abur de joasă presiune pentru reactoarele de descompunere doi şi trei. Din generatorul de abur de joasă presiune, soluţia de carbamat este trecută succesiv printr-un preîncălzitor de amoniac, preîncălzitor de carbamat şi concentrator de soluţie de uree, în fiecare dintre aceste utilaje ea cedînd căldură şi răcindu-se. În final, această soluţie trece printr-un condensator de carbamat, în care orice amoniac în exces este separat din soluţia de carbamat, care este apoi reciclată. Amoniacul degajat în diversele faze ale instalaţiei este purificat cu o mică parte din soluţia de carbamat, de asemenea rezultată de la absorberul secundar, şi apoi, după răcire, este lichefiat şi reciclat în reactor.

Consumurile de materii prime şi utilităţi pe tona de uree cristalizată sînt următoarele:

amoniac	0,575 t
bioxid de carbon	0,750 t
abur (10 at.)	0,55 t
energie electrică	135 kW/h
apă de răcire	42 m³

O imagine mai completă a procedeului descris se poate face dacă se compară cu consumurile realizate în alte procedee cu reciclare totală şi care ating următoarele consumuri pe tona de uree:

amoniac	0,580 t
bioxid de carbon	0,750 t
abur	0,82
energie electrică	150 kW/h
apă de răcire	70 m³

Dezvoltarea industriei chimice în majoritatea ţărilor capitaliste a trecut în ultimii doi ani printr-un fenomen de stagnare care s-a resimţit mai acut în R. F. a Germaniei, Anglia, Japonia şi S.U.A. Această stagnare s-a făcut resimţită, mai ales, în sectorul de construcţii de instalaţii şi utilaje pentru industria chimică ca urmare, pe de o parte, a depresiunii economice generale care s-a făcut resimţită în ultimii trei ani în principalele ţări capitaliste industrializate, iar pe de altă parte, numărului foarte mare de instalaţii petrochimice construite în această perioadă, care au creat în final capacităţi de producţie excedentare. Astfel, în Japonia s-au construit în perioada 1969—1971 nu mai puţin de 9 instalaţii de piroliză, fiecare dispunînd de o capacitate de producţie de 300 000 t/an, ridicînd astfel într-o perioadă de

numai trei ani capacitatea totală de producţie a etilenei de la 2 100 000 t la 4 800 000 t/an. O situaţie asemănătoare s-a petrecut şi în Anglia. Dintr-un studiu publicat la mijlocul anului 1972 de către Oficiul naţional de dezvoltare economică al Angliei rezultă că volumul investiţiilor acordate industriei petrochimice este prevăzut să scadă în perioada 1973—1974. Acest fenomen se prevede şi în alte sectoare ale construcţiei de instalaţii chimice, fapt ce duce la situaţia ca volumul total de investiţii pentru instalaţii noi în industria chimică să se prevadă a scădea de la 394 mil. lire în 1971 la circa 375 mil. lire în anii 1973—1974. În schimb, se întrevede o importantă creştere a cheltuielilor afectate reparaţiilor, înlocuirii sau modernizării instalaţiilor existente. Un sector ce se întrevede a cunoaşte o dezvoltare importantă în Anglia din punctul de vedere al investiţiilor este cel al exploatării zăcămintelor de ţiţei şi gaze naturale din Marea Nordului. Acest sector va necesita, însă, instalaţii de foraj, platforme şi conducte şi un utilaj chimic.

Un alt sector în care se întrevăd perspectivele de dezvoltare a activităţii de producţie de utilaje este cel al desalinării apei de mare. Pe această linie s-au întreprins ample cercetări şi experimentări care permit o reducere a consumului de energie pentru distilarea apei de mare în vederea obţinerii de apă potabilă. Rezultatele obţinute au permis trecerea la realizarea unei instalaţii de 1000 m^3 pe zi, ce urmează a fi montată la Gibraltar.

Alte procedee de desalinare care folosesc frigul în locul căldurii sînt, de asemenea, cercetate, datorită faptului că căldura latentă de topire a gheţei, respectiv de îngheţare a apei, este mult mai mică decît cea de fierbere. Pe această linie s-au experimentat procedee cu agenţi de răcire secundari, de tipul butanului, care au permis să se treacă la realizarea unei instalaţii industriale cu o capacitate de 5 000 m^3 apă potabilă-zilnic.

Un al treilea procedeu nu mai puţin promiţător, şi anume cel al electrodializei, a fost de asemenea adus la situaţia de a fi aplicat industrial, o primă instalaţie, cu o capacitate de producţie de 20 000 m^3/zi, fiind pusă în funcţiune la Bengazi.

În Anglia se apreciază că în anii care urmează activitatea de construcţii de instalaţii pentru desalinare se va extinde atît pentru nevoile proprii, cît şi pentru alte ţări. O altă ramură în care constructorii de utilaje şi de instalaţii britanici speră să îşi extindă activitatea, este cea a instalaţiilor de epurare a apelor. Procedeele de osmoză inversă şi de ultrafiltrare au constituit obiectul unor cercetări şi experimentări ample din partea unor institute de cercetări şi a unor firme specializate. Rezultatele obţinute permit în unele cazuri să se realizeze nu numai o epurare a apelor, ci şi recuperarea din acestea a unor produse valoroase. Se citează, de exemplu, o instalaţie de epurare a apelor de la o fabrică de brînzeturi şi produse lactate care permite extragerea zilnică a numai puţin de 4 t de lacto-albumină. Pe linia epurării apelor tinde să capete o dezvoltare interesantă procedeele de electroliză cu adaos de apă de mare, clorul format avînd rolul de dezinfectant şi dezodorizant al apelor reziduale. Un alt compartiment de activitate ce începe a fi preluat de constructorii de utilaje şi instalaţii chimice este cel al purificării gazelor reziduale pentru prevenirea poluării atmosferice. Pe această linie s-au pus la punct procedee catalitice de oxidare a oxidului de carbon la bioxid de carbon, folosind platinul depus pe suport ceramic. Astfel de instalaţii se prevăd a se construi în diferite ramuri ale industriei chimice, precum şi în alte sectoare industriale. Se preconizează construirea unor instalaţii de dimensiuni extrem de reduse pentru echiparea automobilelor.

Un domeniu foarte vechi de activitate, dar de o importanţă deosebită pentru industria chimică, îl constituie cel al construcţiei de schimbătoare de căldură. În acest domeniu, atît cercetătorii, cît şi constructorii britanici se preocupă intens, atît de obţinerea unor randamente de transfer termic mai bune, cît şi de îmbunătăţirea soluţiilor constructive, calculatoarele electronice fiind larg folosite în acest scop. Criza de apă, care se întîlneşte atît în Anglia, cît şi în multe alte ţări, a orientat pe o serie de fabricanţi de schimbătoare de căldură spre perfecţionarea răcitoarelor cu aer, la care se preconizează chiar folosirea unui curent de aer, în care sînt injectate picături de apă.

Cercetări extinse în institute şi întreprinderi se fac şi pentru perfecţionarea performanţelor instalaţiilor de distilare, a instalaţiilor de cristalizare, a uscătoarelor, a maşinilor de granulat, a centrifugelor şi a compresoarelor centrifugale.

Din datele publicate în mai multe reviste de specialitate rezultă că procesul de stagnare a investiţiilor destinate unor noi instalaţii în industria chimică britanică a stimulat într-un ritm mai viu activitatea de perfecţionare a utilajelor, în sensul îmbunătăţirii performanţelor acestora. Fabricanţii britanici de utilaje contează pe faptul că utilajele cu performanţe mai ridicate pe care le vor realiza vor putea să-şi găsească întrebuinţarea, chiar în situaţia unui fenomen de stagnare, la instalaţiile existente, unde, datorită avantajelor economice pe care le prezintă, le vor înlocui pe cele uzate moral şi fizic. Din publicaţiile de specialitate recent apărute rezultă că procesul de stagnare din industria chimică din S.U.A., care a apărut încă din anul 1968, începe să se diminueze la sfîrşitul anului 1972. După estimările făcute de Ministerul Comerţului din S.U.A., volumul producţiei globale a industriei chimice din această ţară, care a atins în anul 1972 48,8 miliarde dolari, marcînd o creştere de numai 1,2%, în comparaţie cu anul 1969, şi 51,5 miliarde dolari în anul 1971 marcînd o creştere de 5,5% faţă de anul 1970 şi a atins în anul 1972 55 miliarde dolari, marcînd o creştere de 7% faţă de anul anterior. Conform prognozelor făcute de acest minister, industria chimică din S.U.A. se va dezvolta pînă în anul 1980 cu un indice mediu anual de 6%, în acest ultim an al perioadei analizate volumul producţiei urmînd a atinge 90 miliarde dolari.

La principalele grupe de produse, dinamica prevăzută în perioada 1970—1980, exprimată prin volumul producţiei în milioane dolari, este următoarea:

— în industria clorosodică producţia va creşte de la 700 la 1 000 mil. dolari;

— în producţia de gaze industriale valoarea producţiei va spori de la 715 la 1 270 mil. dolari;

— producţia de produse intermediare ciclice va spori de la 1792,2 la 3 300 mil. dolari;

— în producţia de pigmenţi, producţia va creşte de la 635 la 1 280 mil. dolari;

— producţia de produse organice va creşte de la 7 373,8 mil. la 16 000 mil. dolari, iar în industria anorganică producţia va spori de la 4 810 mil. la 7 030 mil. dolari. Pe baza studiilor de prognoză întocmite de Ministerul Comerţului din S.U.A., producţia de materiale plastice, care a cunoscut un indice de creştere de 2% în 1970 şi 4% în 1971, cunoaşte în anul 1972 o creştere de 9%, atingînd o valoare de producţie de 4,9 miliarde dolari. Volumul de producţie al materialelor plastice se apreciază că va spori cu 8,9% anual pînă în 1975, cînd se vor atinge 6 miliarde dolari, şi apoi cu 9% anual, pînă în anul 1980, cînd va atinge 9,2 miliarde dolari. Aceşti indicatori au fost determinaţi pe baza creşterii consumului acestor produse. Astfel, automobilele fabricate în 1972 consumau în medie 50 kg materiale plastice pe bucată, iar pentru anul 1973 se prevede o creştere a acestui consum. Este de semnalat faptul că în sectorul de materiale plastice concurenţa mare dintre producători a dus la o reducere a preţurilor în anul 1972, în medie, cu 10% faţă de anul 1967.

Industria de fibre chimice din S.U.A., care în anii 1969 şi 1970 a avut un nivel de producţie sub cel din anul 1968, a început să se redreseze în anul 1971, cînd sporul de producţie a atins 15% în raport cu anul precedent, volumul producţiei atingînd 4,02 miliarde dolari. Pentru anul 1972 se prevede o creştere a producţiei pe ansamblul fibrelor chimice cu 5%, fibrele sintetice singure crescînd cu 8%. Din întreaga producţie de fibre chimice din S.U.A., circa 30% sînt folosite la fabricaţia de covoare, perdele, tapiţerii etc., 23% în scopuri industriale, 21% îmbrăcăminte pentru femei şi copii şi 13% îmbrăcăminte pentru bărbaţi. La nivelul anului 1970, ponderea fibrelor chimice în consumul total de fibre ale S.U.A. a atins 57%, iar consumul de fibre chimice pe cap de locuitor — 11,8 kg. Ponderea de fibre sintetice în producţia de fibre chimice a atins 75% în 1971.

În industria confecţiilor, ponderea fibrelor sintetice în anul 1970, din totalul de fibre consumate, a atins 19% la îmbrăcămintea pentru femei şi copii şi 15% la îmbrăcămintea bărbătească. Industria stofelor de mobilă consumă 32% din totalul fibrelor, iar industria de covoare 63%.

Industria de medicamente din S.U.A. este, poate, singura ramură în care procesul de stagnare economică nu a determinat o micşorare a indicelui anual de creştere a producţiei în ultimii trei ani, acesta rămînînd practic constant la 9%/an. Studiul de prognoză menţionat prevede menţinerea acestui indice de creştere pînă în anul 1980, volumul producţiei

acestei ramuri urmînd să crească de la 8 065 mil. dolari în 1972 la 16 miliarde dolari în 1980.
Industria agenților de spălare, care a crescut cu 3% în 1972, față de anul 1971, în timp ce în acest din urmă an a crescut cu 4%, față de 1970, se prevede a crește cu 5,5%/an în anii 1973—1975 și cu un indice mediu anual de 5,3% pînă în anul 1980, cînd volumul producției este estimat la 5 miliarde dolari față de 3,15 miliarde dolari în 1971.
Industria produselor cosmetice se preconizează că va crește de la 3,6 miliarde dolari în 1971 la 7,3 miliarde în 1980. Este de subliniat faptul că în această ramură prețurile produselor au crescut din 1967 pînă în 1971 cu circa 11%.
În industria de îngrășăminte, în anul 1971 s-a reatins nivelul producției anului 1968, iar în anul 1972, producția a crescut cu 5%, cifră ce reprezintă indicele cel mai înalt de creștere atins în acest sector din anul 1967 și pînă în prezent. Această situație se datorește unei greșeli de prognoză, în ceea ce privește necesarul de îngrășăminte pentru agricultură, pe la mijlocul deceniului trecut, cînd supraestimările au generat realizarea de noi capacități de producție.
În această situație s-au creat capacități excedentare ce se mai mențin și acum.

În anii care urmează se întrevede că excedentul de capacitate de producție în industria de îngrășăminte va dispare și că se vor relua investițiile pentru realizarea de noi instalații. Studiul de prognoză al Ministerului Comerțului din S.U.A. întrevede pentru perioada 1972—1975 un indice de creștere a producției de 5,5%, iar în perioada 1975—1980 de 5,4% pe an, volumul producției acestui sector urmînd să atingă 3,05 miliarde dolari. Oricum, se prevede că spre sfîrșitul acestui deceniu producătorii americani de îngrășăminte vor suferi urmările unei concurențe puternice a producătorilor din alte țări, care de asemenea își măresc capacitățile de producție în această perioadă cu mult peste necesarul intern.
Industria de lacuri și vopsele din S.U.A. se dezvoltă cu un ritm mai susținut în comparație cu alte subramuri ale industriei chimice, indicele de creștere pentru perioada 1971—1975 fiind prevăzut a fi în medie de 8,4% anual, iar pentru perioada 1975—1980 de 7,5% anual, la sfîrșitul acestei perioade volumul producției urmînd să atingă 6,4 miliarde dolari, față de 3,6 miliarde dolari în 1972.
Această ramură exportă mari cantități de produse în Canada, Japonia și în țările vest-europene, principalul consumator, constituindu-l industria de automobile.

● ● ●

Întreprinderea iugoslavă de stat INA a planificat dezvoltarea complexului de produse aromate de la Rijeka prin construirea a încă șase noi unități de producție.
Primele care urmează să intre în funcțiune vor fi fabricile de etilbenzen și stiren.
În principal, noile produse vor fi destinate exportului.

★

În cadrul complexului de la Ludwigshafen, a început să se producă la scară industrială un nou solvent, și anume dimetilacetamida.
Împreună cu dimetilformamida noul solvent se folosește din ce în ce mai mult la filarea fibrelor acrilice. Dimetilacetamida se poate utiliza ca solvent pentru polimeri ca, de exemplu, policlorura de vinil sau ca extractant selectiv pentru gaze și uleiuri.

★

În Brazili, la Macelo este în construcție o instalație de electroliză cu o capacitate inițială de 220 000 t/an clor ce urmează să se dubleze în următorii ani. Fabrica se realizează în colaborare cu firma Hooker, care asigură asistență tehnică la construcție și punerea în funcțiune ce urmează să aibă loc în 1974.
Celulele de electroliză sînt de tipul Hooker H-2 cu diafragmă și anozi metalici.

★

Uniunea Sovietică a semnat de curînd un contract de colaborare cu societatea italiană Montedison în valoare de 25 000 mil. lire privind construirea unor fabrici chimice.
Astfel, Montedison urmează să realizeze în U.R.S.S. o fabrică de triacetat de celuloză cu o capacitate anuală de 42 000 t. și alta de polipropilenă și copolimeri de 30 000 t/an. În valoarea contractului este inclusă și instalația pentru fabricarea catalizatorilor.
Ambele fabrici urmează să fie gata la sfîrșitul anului 1974 — începutul anului 1975.

★

În Cehoslovacia, în cadrul complexului de la Zaluci se află în probe tehnologice un nou reactor pentru producerea a 1 000 t/zi amoniac. Construită de Kralovopolske, noua unitate este controlată și condusă cu ajutorul unui computer tip Argus 500.
Se afirmă că numai cu mici completări capacitatea reactorului poate crește la 1 500 t/zi.

★

În Spania, la Quart de Poblet, în apropiere de Valencia, a început construcția unei fabrici pentru obținerea substanțelor necesare protecției chimice a plantelor. Cu o capacitate de 7 000 t/an, instalația va produce insecticide, fungicide și îngrășăminte lichide. Fabricarea ierbicidelor urmează să înceapă mai tîrziu. Producția ce urmează a se realiza va satisface necesarul intern, amplasamentul fiind astfel ales încît transportul să se poată face în bune condițiuni în toate zonele agricole.

★

Complexul de îngrășăminte cu azot de la Gorakhpur — India urmează să-și mărească producția prin extinderea capacităților la fabrica de uree de la 406 t/zi la 950 t/zi și la cea de amoniac de la 350 t/zi la 570 t/zi.
Investițiile se realizează în colaborare cu Toyo Engineering și sînt evaluate la 2,1 mil. dolari. Darea în funcțiune va avea loc în toamna anului 1974.

★

În cadrul Complexului de la Ardeer-Anglia, Societatea Power-Gas a dat în funcțiune în luna septembrie 1972 o instalație pentru obținerea hidrogenului din produse nafta, după procedeul ICI. Investițiile s-au ridicat la 400 000 lire.
Hidrogenul are o puritate de 96%

★

În toamna acestui an urmează să fie dată în exploatare mina de roci fosfatice de la Bu-Crao din Sahara spaniolă.
Uniunea Sovietică și Japonia vor fi cei mai mari importatori de aceste roci fosfatice.
Rezervele sînt estimate la circa 1 500 mil. t. cu un conținut de 31% P_2O_5.

★

În Italia, la Porto Torres, se montează o fabrică pentru producerea metilaminei și dimetilacetamidei.
Investițiile se ridică la 9 mil. dolari și urmează să se termine în anul 1974.

★

În Iugoslavia, la Banja Luka, se realizează în colaborare cu firma Uhde o fabrică de fibre poliesterice cu o capacitate anuală de 5 000 t.
Materiile prime utilizate vor fi dimetiltereftalatul și etilenglicolul. Investițiile sînt apreciate la 30 mil. D.M.
Intrarea în funcțiune va avea loc în anul 1974.

★

La Cherginov — U.R.S.S., este în construcție o instalație pentru producerea nylonului cu o capacitate anuală de 3 500 t.
Investițiile se realizează în colaborare cu firma vest germană Zimmer și urmează să fie gata în anul 1974.

★

Societatea finlandeză Neste Oy a semnat de curînd un contract de colaborare cu firma Lurgi pentru realizarea a două unități privind tratarea efluenților de la rafinăriile de la Porvoo și Naantali. Ingineria și proiectarea revine firmei Lurgi, care trebuie să aibă în vedere condițiile severe privind poluarea, cerute de normele de stat în vigoare. Rafinăria de la Porvoo prelucrează anual 6,5 mil. t. petrol, debitul efluenților fiind de 600 m^3/h.
În cadrul celei de a doua rafinării, efluenții se ridică la numai 265 m^3/h.
Intrarea în funcțiune a acestor unități va avea loc în anul 1973.

★

În Statele Unite, la Chocolate Bayon — Texas, urmează să se termine montarea unei mari fabrici de etilenă cu o capacitate anuală de peste 450 000 t. Intrarea în funcțiune va avea loc în trimestrul III, anul 1974.

Ca materii prime se vor folosi atît gaze, cît şi lichide, acestea din urmă reprezentînd peste două treimi.
Concomitent vor rezulta cantităţi apreciabile de olefine, coproduse, ca: propilenă, butilenă şi butadienă.

★

În Iugoslavia, în portul Koper, urmează să se construiască o rafinărie cu o capacitate anuală de 3 mil. t, care ulterior va ajunge la 5 mil. t.
Investiţiile vor ajunge la 40 mil. dolari.

★

China construieşte cu ajutorul tehnic al firmei japoneze Kobe Steel Corp. — 10 fabrici de oxigen care vor costa în total 8,1 mil. dolari.
Oxigenul de puritate 99,6% va fi folosit în oţelării.

★

În Suedia, Societatea Olje Consumenterna, construieşte o rafinărie cu o capacitate anuală de 7 mil. t, care va costa peste 100 000 mil. lire. Darea în funcţiune va avea loc în a doua jumătate a anului 1974.

★

Societatea Montedison dezvoltă capacitatea de producţie a azotatului de potasiu la fabrica de la Porto Empedock — Sicilia.
Costul total al acestui proiect este de 1 580 mil. lire şi urmează să se realizeze în doi ani.

★

În Statele Unite, la Tuscola, a intrat în funcţiune o instalaţie de fabricare a alcoolului etilic, după un procedeu de hidratare directă, pus la punct de U.S. Industrial Chemical.
Capacitatea de producţie este de circa 300 000 m^3/an şi a costat 16 mil. dolari.
În proces, etilena şi apa reacţionează pentru a produce etanol, la temperatură şi presiune ridicată în prezenţa unui catalizator ce nu a fost precizat.
Ca produs secundar rezultă dietileter în cantitate ce depinde de raportul de reciclare la reactor.
Cu ajutorul unui computer se reglează proporţia între etanol şi dietileter.
Procedeul nu ridică probleme de poluare.

★

Două unităţi de extragere a *p*-xilenului de puritate 99%, din materii prime cu un conţinut de 15—25%, au intrat de curînd în funcţiune, şi anume: una în Spania, la Algeciras, şi cealaltă în Franţa, la Gonfreville.
Ambele lucrează după procedeul UOP şi nu au pus probleme la pornire.
Puritatea produsului realizat în aceste instalaţii este de 99,4%, iar randamentul de fabricaţie este de 96%.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Kelsterbach, lîngă Frankfurt, firma Uhde montează o fabrică de formaldehidă cu o capacitate anuală de 44 000 t produs 100%. Actualmente formaldehida se livrează ca soluţie de 55%.
Procedeul aplicat Formox aparţine firmei suedeze Formox. Tot aici se va construi şi o fabrică de trioxan cu o capacitate anuală de 40 000 tone care va lucra după procedeul Celanese-Hoechst şi va folosi ca materie primă formaldehida de concentraţie mare.
Trioxanul va servi la fabricarea acetalcopolimerului comercializat sub denumirea de Hostaform.
Investiţiile sînt evaluate la 80 mil. DM.

★

În Japonia, în cadrul complexului de la Kanagawa se realizează o instalaţie mare pentru distilarea cărbunelui, ce va aplica procedeul U.S. Steel Corp. în care recuperarea amoniacului are un rol important.
Cu o capacitate, la secţia de tratament, de 178 000 Nm^3/h şi de 60 000 Nm^3/h la desulfurizare, fabrica este cea mai mare de acest fel din Japonia.
Ca produse de distilare rezultă: amoniac, benzen, sulf, şi gaze combustibile cu o putere calorică mare ce conţin 55% Hidrogen, 30% metan, 7% CO şi 2,5% CO_2.

★

O fabrică de acid sulfuric cu o capacitate anuală de 495 000 tone, a intrat în funcţiune în S.U.A. la Pascagoula şi aparţine firmei Mississippi Chem. Corp., cel mai mare producător de îngrăşăminte din această ţară.
Fabrica este cea mai mare în momentul de faţă care aplică procedeul Bayer-Lurgi cu dublă cataliză — dublă absorbţie.
La realizarea acesteia s-a ţinut seama şi montat echipamentul cel mai avansat din punct de vedere tehnic pentru reducerea poluării.
Astfel, s-a ajuns să se atingă limita de 500 p.p.m. SO_2 în gazele reziduale, cerută de U.S. Federal Environmental Agency.
Instalaţia care a costat 6 mil. dolari a fost proiectată şi construită de Davy — Ashmore Co, Wellman-Power Gas Inc., S.U.A.

★

Uniunea Sovietică a semnat de curînd un contract de colaborare cu firma ENSA-Franţa privind construirea unei fabrici de poliuretan cu o capacitate anuală de 22 000 t.
Valoarea contractului este de 145 mil franci.
Instalaţia urmează să producă în anul 1974.

★

În Siberia — U.R.S.S., este planificat a se realiza o fabrică de îngrăşăminte complexe NPK cu o capacitate anuală de 600 000 tone. Construcţia urmează să înceapă în anul 1975.

★

În Tunisia, în cadrul Combinatului de îngrăşăminte complexe de la Gabes, se construieşte cu ajutorul tehnic al firmei Heurtey, o instalaţie de acid sulfuric şi o alta de acid fosforic.
Fabrica de acid sulfuric cu o capacitate de 1 500 t/zi se bazează pe procedeul Monsanto cu dublă absorbţie.
Fabrica de acid fosforic cu o capacitate de 400 t/zi — aplică procedeul pus la punct de Société Industrielle d'Acide Phosphorique, et Engrais (SIAPE) şi foloseşte ca materie primă fosforita de Gafsa.
Ambele instalaţii urmează să producă la sfîrşitul anului 1974.
Valoarea totală a contractului este de 115 mil. franci.
În cadrul acestui complex mai este în construcţie o fabrică de acid fosforic de 120 000 t/an, pe care o realizează firma Spie-Batignolles, şi urmează a fi gata în anul 1973.
Acidul fosforic în marea majoritate va fi exportat în Europa de vest. Acest lucru este avantajos şi din punct de vedere al amplasării combinatului de la Gabes, costul transportului fiind foarte redus.

★

Uniunea Sovietică cooperează cu o serie de ţări ale lagărului socialist privind punerea la punct a noi tehnologii de fabricaţie şi construirea de fabrici moderne.
Astfel, pe baza unui contract de colaborare mutuală cu Republica Democrată Germană, cercetătorii ambelor ţări au pus la punct un procedeu de fabricare a polietilenei de densitate joasă, pe care-l aplică la scară industrială la Polatsk — U.R.S.S. într-o instalaţie de 50 000 t/an, actualmente în construcţie. Alte două fabrici sînt planificate a se realiza: una în U.R.S.S. şi cealaltă în R.D.G.
Chimiştii sovietici şi cei cehoslovaci au elaborat o tehnologie privind electroliza clorurii de sodiu cu celule cu catod de mercur şi o sarcină de 500 kA. De asemenea, o tehnologie comună de fabricare a catecolului pe cale sintetică se aplică într-o instalaţie de 1 000 t/an în curs de realizare în Cehoslovacia.
O fabrică de antrachinonă din antracen bazată pe o tehnologie comună se montează în Uniunea Sovietică. Aceasta are o capacitate de 600 t/an şi urmează să producă în 1973.
Fabricarea amoniacului a fost de asemenea un domeniu de colaborare între cele două ţări. Întreprinderea sovietică GIAP şi specialiştii cehoslovaci au proiectat şi realizat un reactor de mare capacitate pentru sinteza amoniacului, în curs de montare la combinatul de la Zepos — Cehoslovacia.
Relaţiile dintre Uniunea Sovietică şi Ungaria sînt concentrate în jurul fabricii de etilenă de la Leninvaros, cu o capacitate anuală de 250 000 t. Mai mult de jumătate din producţie va fi livrată Uniunii Sovietice, care va da în schimb alte produse chimice ca, de exemplu: polietilenă de densitate mică şi mare, stiren, polistiren, acrilonitril şi etilen glicol.
Un alt proces studiat şi pus la punct pe baza cooperării între cele două ţări este şi acela de conversie într-o singură treaptă a fenolului la ciclohexan pentru fabricarea apoi a caprolactamei.
Procedeul se aplică deja în Ungaria şi urmează să fie introdus în curînd şi în Uniunea Sovietică la combinatul de la Rustavi şi Dzherzhinsk.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Comportarea de fază a amestecurilor de etilenă/propenă sub presiune înaltă. Cunoașterea comportării de fază a amestecurilor de etilenă/propenă sub presiuni ridicate este de mare interes pentru producerea în industrie a procesului de sinteză a etilenei la presiune înaltă. Dezamestecarea mediului de reacție, pe de o parte, poate influența cinetică reacției de polimerizare și, pe de altă parte, poate conduce la depuneri de polimer pe pereții interiori ai reactoarelor, ceea ce influențează negativ desfășurarea procesului.
În lucrare a fost studiată dezamestecarea sistemului etilenă/propenă cu o aparatură specială, alcătuită în esență dintr-un reactor cu agitare cu ferestre de safir pentru urmărirea fenomenului. Condițiile de funcționare maxime 2 500 at/280°C. Fenomenele de dezamestecare au fost sesizate prin măsurători de turbiditate întrucît intensitatea unui fascicul luminos, provenit de la o lampă cu voltaj mică, scade din intensitate de îndată ce din amestecul de reacție omogen se separă mici particule de polimer. Metoda prezentată a permis stabilirea, în domeniul de temperatură 110—270°C și la concentrații de polietilenă de 0,7—30% greutate, a unor presiuni între 1190 și 1750 at la care se produce dezamestecarea. Curba de dezamestecare prezintă un maxim la concentrații în polimer de 4—10% greutate.

Steiner, R. și Horlé, K., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 17, aug. 1972, p. 1 010—1 015.

Echilibrul fazelor lichide în sistemele furfurol—apă—esteri cu puncte de fierbere ridicate. Se studiază echilibrul fazelor lichide în sistemele ternare furfurol-apă—ftalat de butil-octil, furfurol—apă—ftalat de butil-benzil și furfurol—apă—benzoat de etil. Sînt date: valorile solubilităților reciproce ale lichidelor în cele trei sisteme, curbele de echilibru la 25°C pentru sistemele studiate, precum și curba de repartiție a furfurolului între faza apoasă și cea organică. Pe baza datelor obținute se stabilește că în fiecare sistem curba de echilibru se compune din două ramuri care împart întreaga suprafață a triunghiului Gibbs într-o zonă centrală eterogenă și două zone mai mici, omogene.
Valorile mari ale coeficienților de repartiție și temperaturilor de fierbere a dizolvantului permit utilizarea ftalatului de butil și ftalatului de butil-benzil ca agenți de extracție ai furfurolului din soluțiile sale apoase.

Krupatkin, I. L. și Glagoleva, M. F., J. Prikl. Him., **45**, nr. 8, aug. 1972, p. 1 795—1 799.

Schimbul ionic a acidului poliacrilic grefat pe polipropilenă. A fost studiat schimbul ionic al unor probe (pulberi, membrane, filme etc.) de acid poliacrilic grefat pe polipropilena care au fost puse în contact cu soluție de NaCl. Prin măsurători de ρH s-a urmărit cinetica schimbului ionic și s-a stabilit o ecuație de schimb. S-a constatat că viteza de schimb ionic este influențată de difuziune; la un ρH anumit se stabilește însă o stare de echilibru. Dacă se aduce în contact poliacidul cu o nouă soluție de NaCl, atunci se produce un nou ciclu de schimb ionic care duce la o nouă stare de echilibru. Cu cît numărul ciclurilor crește, reacția de schimb devine mai lentă.

Pegoraro, M. și Penati, A. Chim. Ind. (Milano), **54**, nr. 8, aug. 1972, p. 698—702.

Un calorimetru pe bază de deplasare izotermică pentru măsurarea entalpiilor de amestecare. Se prezintă un nou tip de calorimetru de tip Van Ness, bazat pe deplasare izotermică, și adecvat pentru măsurarea entalpiilor de amestecare a unor soluții neideale, la diluții mari. Acest calorimetru a fost testat pe sistemele: benzen + ciclohexan; ciclohexan + *n*-hexan, că sisteme endoterme, și benzen + diclormetan, ca sistem exoterm, la 25°C. Din discutarea rezultatelor obținute în comparație cu cele cunoscute din literatură reise o bună performanță a calorimetrului; precizia lui la măsurarea entalpiilor de amestecare este similară cu acea a altor calorimetre de același tip.

Tanaka, R., Murakami, S. și Fujishiro, R., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 7, iul. 1972, p. 2 107—2 110.

Influența vitezei liniare a gazelor asupra vitezei de oxidare a SO_2 pe catalizatorii industriali de vanadiu. Se prezintă metodele de determinare a influenței difuziunii interne asupra vitezei proceselor de cataliză de contact. Se redau datele din literatură privitor la determinarea valorii coeficientului de transfer de masă dintre suprafața interioară a granulelor de catalizator și fluxul de substanțe care reacționează și se scot în evidență divergențele dintre diferite date publicate. S-a determinat experimental influența pe care o exercită variațiile vitezei liniare a gazelor asupra vitezei procesului de oxidare a bioxidului de sulf pe catalizatorii industriali de vanadiu și s-a stabilit că în reactoarele de contact industriale din industria acidului sulfuric, procesul are loc dincolo de limitele influenței datorite difuziunii interne.

Urbanek, A., Przem. Chem., **51**, nr. 9, oct. 1972, p. 583—587.

Procese catalitice în industria azotului. Sînt prezentate reacțiile fundamentale și catalizatorii industriali utilizați în industria azotului, în următoarele procese: desulfurarea gazului metan; arderea incompletă a metanului; procesele de reformare ale gazului metan; conversia oxidului de carbon la temperaturi ridicate și joase; metanizarea; sinteza amoniacului; oxidarea amoniacului; distrugerea oxizilor de azot reziduali. Se prezintă, de asemenea, principalele tendințe de perspectivă în domeniul introducerii în industria azotului a unor catalizatori mai ieftini în vederea înlocuirii platinei.

Gorka, F., Przem. Chem., **51**, nr. 9, sept. 1972, p. 545—549.

Sîrmă de paladiu paladizat drept catalizator de hidrogenare. II. Mecanismul reacțiilor de hidrogenare. Lucrînd cu soluții de substraturi preparate cu H_2SO_4 2 M și folosind drept catalizator fire cu diametru de 50 μ de Pd paladizat saturat cu hidrogen au fost efectuate hidrogenări ale unor substanțe (acid acetilendicarboxilic și sistemele ionice Fe^{2+}/Fe^{3+}, *p*-nitrofenol și isatină). Pe baza curbelor potențial-viteză de reacție s-au deosebit două mecanisme de reacție: un mecanism radicalic, cînd potențialul este un potențial de echilibru al procesului $H \rightleftarrows H^+ + e^-$ pentru paladiu ce conține hidrogen, și un mecanism ionic, cînd potențialul este un potențial mixt.

Szabó, S., Telcs, I. și Nagy, F. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **73**, (2), 1972, p. 213—219.

Proprietățile catalitice ale aluminelor tratate cu BF_3. IV. Efectul adsorbției de BF_3 asupra proprietăților acide ale oxizilor de aluminiu. Oxizii acizi tratați cu BF_3 sînt eficienți prin cataliza unor reacții de conversie de hidrocarburi. Faptul că oxidul de aluminiu pur are proprietăți acide intrinseci a făcut să fie folosit pe scară largă drept catalizator sau suport de catalizator.
Au fost studiate proprietățile acide ale unor oxizi de aluminiu tratați cu BF_3 și supuși unei temperaturi de precalcinare de 130 pînă la 1 000°C. S-a stabilit că toți oxizii deshidratați peste 350°C sînt transformați în oxizi solizi cu centre puternic acide de tip Brönstedt. Cel mai mare număr de centre acide a fost observat la probe de catalizatori precalcinați la 450 și 800°C. La aluminele tratate cu BF_3, activitățile catalitice sînt cu mult mai mari decît la aluminele netratate. Întrucît există o corelație bună între cantitatea de grupe hidroxil care rămîn după precalcinare și cantitatea de BF_3 absorbită, se conclude că la formarea centrelor acide, factorii cei mai importanți sînt grupele hidroxil de la suprafața catalizatorilor și atomii de aluminiu care servesc drept centre Lewis.
Distribuția acidității a fost determinată prin titrare cu *n*-butilamină, folosind indicatori Hammet și arilmetanoli.

Matssuura, K., Suzuki, A. și Stoh, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 7, iul. 1972, p. 2 079—2 083.

Prepararea unui catalizator îmbunătăţit pentru sinteza clorurii de vinil. Catalizatorul (clorură mercurică depusă pe cărbune activ) folosit la hidroclorurarea în fază de vapori a acetilenei prezintă o serie de inconveniente, ca, de exemplu: productivitatea scăzută a contactului şi activitate iniţială ridicată care scade treptat în timpul exploatării. Exotermicitatea ridicată a reacţiei şi dificultăţile preluării căldurii fac necesară repartizarea uniformă a sării pe suprafaţa suportului.

Studierea vitezei de adsorbţie a $HgCl_2$ pe cărbune activ tip AP-3 de diferite granulaţii (1—8 mm) a dus la concluzia că dimensiunile granulelor influenţează viteza de adsorbţie şi conţinutul de $HgCl_2$. În scopul îmbunătăţirii repartiţiei $HgCl_2$ pe suport, cărbunele activ avînd o distribuţie granulară mai largă a fost tratat cu apă demineralizată — aceasta ducînd la scăderea concentraţiei pe suprafaţa cărbunelui şi la scăderea vitezei iniţiale de adsorbţie. Rezultatele obţinute în laborator au fost confirmate pe probe de catalizator industrial. Folosirea catalizatorului astfel tratat a permis intrarea în regim a reactorului de 3—4 ori mai repede, creşterea productivităţii catalizatorului (de la 60—70 la 80 g/l cat. h.) şi a timpului de funcţionare (de la 100—120 zile la 130 zile).

Skorniakov, V. P., Maliţeva, V. A. şi Panfilov, A. A. Him. Promişl., nr. 8, aug. 1972, p. 581—582.

Influenţa naturii şi concentraţiei adausului de substanţe alcaline şi sărurilor metalice în hidrogenoliză catalitică a glucozei la temperatură scăzută. S-a studiat influenţa naturii şi concentraţiei unor substanţe alcaline ($Ca(OH)_2$, NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, butilamină, dietilamină, trietilamină) şi unor săruri metalice (sulfaţi de Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}) asupra hidrogenolizei catalitice (nichel/Kieselgur) a glucozei în condiţii de temperatură şi presiune de hidrogen scăzută, 130°C şi 50 at. — cînd reacţiile secundare sînt reduse la minim (faţă de 200—230°C şi 150—250 at, cît se folosesc în mod obişnuit).

Influenţa naturii şi concentraţiei substanţelor alcaline s-a studiat în regim continuu, iar influenţa sărurilor metalelor în regim discontinuu.

În condiţiile date, viteza şi selectivitatea transformării catalitice a glucozei este dependentă de adausurile de săruri şi baze.

Cea mai efectivă bază este hidroxidul de calciu, a cărui concentraţie optimă în condiţiile date a fost de 4,5% (randament-glicerină 35%). Cea mai mare viteză de transformare a glucozei s-a observat la introducerea unei cantităţi suplimentare de sulfat de fier şi zinc la hidroxidul de calciu.

Fadeeva, T. N., Klabunovskii, E. I. şi Rojdenstvenaia, I. D., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Himi., nr. 8, aug. 1972, p. 1 742—1 746.

INGINERIE CHIMICĂ

Criterii de selecţie pentru coloane. Partea I. Se dau punctele de vedere care ghidează, cu referire la condiţiile impuse, selecţia coloanelor celor mai corespunzătoare. Condiţiile economice derivă din programul de producţie impus întregii instalaţii (sortiment, calitate, desfăşurare în timp etc.).

Condiţiile tehnice pentru selecţia elementelor de schimb derivă în primul rînd din hidraulica contracurentului bifazic de fluide, geometriile respective depinzînd de transferul de materie (coeficienţii de transfer pentru gaz, respectiv lichid), regime principale (continuu gaz-lichid al ambelor faze, continuu lichid), condiţii de curgere (film în contracurent staţionar, spumare în contracurent în mai multe trepte etc.), tipul de elemente de schimb (film, umplutură etc.).

Heckmann, C. J., Chem. Tech. (Berlin), nr. 9, sept. 1972, p. 533—536.

Prelucrarea pe cale electronică a datelor în chimie. Contribuţii la modelarea matematică a reacţiilor de cataliză eterogenă. Lucrarea este un articol de ansamblu care caută să facă cunoscut chimistului probleme legate de modelarea matematică a reacţiilor de cataliză eterogenă. Sînt discutate aspectele în legătură cu alegerea în prealabil a unor modele şi cerinţele ridicate experimentărilor. În continuare sînt discutate posibilităţile unor parametri optimi de modele, dîndu-şi deosebită atenţie problemei liniarizării unor modele neliniare. În final se arată metodele de alegere a celor mai probabile metode, care sînt accesibile mai ales pentru verificarea problemei unei ilustrări corecte a mecanismului reacţiei catalitice. Se mai dau cîteva explicaţii referitoare la planificarea experimentală în scopul obţinerii de informaţii cu privire la alegerea unei metode din mai multe.

Ohlmann, G. şi Lischke, G., Z. Chem., **12**, nr. 8, aug. 1972, p. 281—288.

Modelul matematic al unui reactor pentru hidrogenarea nitrobenzenului pînă la anilină. Pe baza unor calcule şi a unui model matematic s-au determinat elementele constructive fundamentale ale unui reactor pentru reducerea nitrobenzenului pînă la anilină, şi anume: lungimea şi diametrul tuburilor de reacţie din interiorul reactorului, precum şi distanţele dintre tuburi. Temperatura maximă a procesului, obţinută cu ajutorul modelului, se găseşte între limitele de 320—340°C (în cazul catalizatorului proaspăt), iar cea a lichidului de răcire este 200°C. Pe baza modelului s-a putut calcula de asemenea debitul gazului de hidrogenare, precum şi cel al pompei pentru lichidul de răcire. Datele obţinute au servit pentru calculul unei unităţi productive cu o capacitate de 2500 t/an anilină.

Pasek, J. şi Cerný, J., Chem. Prům., **22/47**, nr. 9, sept. 1972, p. 436—440.

Studiul experimental al controlului şi a exploatării unui schimbător de căldură în contracurent. În cazul unei serii de aparate utilizate în tehnologia chimică, ca, de exemplu, absorbere, coloane de rectificare ş.a., procesele de schimb de masă sînt influenţate într-o mare măsură de regimul termic al aparatelor respective, care la rîndul său este reglat prin intermediul comenzilor, aşezate în cîteva puncte de-a lungul aparatului. În articol sînt arătate principiile fundamentale ale controlului distributiv al schimbului de căldură în coloanele de rectificare. Pe baza schemelor de automatizare propuse este posibilă realizarea optimizării parametrilor funcţionali ai coloanelor de rectificare.

Deviatov, B. N., Demidenko, N. D. şi Feist, B. A., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk., Ser. Tehn. Nauk., nr. 8 (203), 1972, p. 103—108.

Obţinerea de produse intermediare în unităţi de agitare montate în serie. Obţinerea de produse care apar ca intermediari într-un lanţ de reacţie are o mare însemnătate industrială, întrucît scopul fabricaţiei este transformarea materiilor prime în produsul dorit cu evitarea unor reacţii ulterioare. Pentru aceasta trebuie stabilită o durată optimă de reacţie pentru condiţiile de reacţie date (temperatură, concentraţii de materii prime, caracteristici de durată de contact) caracterizată, de exemplu, printr-un maximum de produs intermediar.

În lucrare sînt stabilite condiţiile în care trebuie condusă o reacţie pentru obţinerea unui randament maxim de produs intermediar în unităţi de agitaţie montate în serie. Drept cazuri limită pentru asemenea tip de reacţii au fost considerate reacţii consecutive de ordinul unu şi de ordinul doi. Cu ajutorul unor diagrame s-a demonstrat influenţa numărului de unităţi de agitare, raportul constantelor de viteză şi raportul concentraţiilor reactanţilor, asupra randamentului maxim, precum şi distribuţiile volumetrice şi durata de rezistenţă necesare. De asemenea, se discută în ce măsură se pot realiza randamente maxime într-un număr egal de unităţi de agitare montate în serie, dar de aceleaşi dimensiuni.

Gestrich, W., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 17, aug. 1972, p. 1 001—1 009.

Caracteristicile de curgere ale suspensiilor supuse la acţiunea vibraţiilor. În ultimul timp s-a extins utilizarea efectului produs de vibraţii asupra unor suspensii cu o viscozitate ridicată, în vederea uşurării transvazărilor, a filtrărilor şi a altor operaţiuni tehnologice la care pot fi supuse astfel de suspensii. În articol se descrie un model matematic pe baza căruia se poate calcula curgerea suspensiilor tixotropice, aflate sub acţiunea unui cîmp vibrator. Se dau relaţiile matematice de calcul şi exemple de aplicare practică ale acestora. Se apreciază că procedeul are mari posibilităţi de aplicabilitate.

Wein, O., Chem. Prům., **22(47)**, nr. 9, sept. 1972, p. 429—434.

Generator pentru obţinerea de oxigen din apă oxigenată. Este descrisă o aparatură care permite descompunerea unor soluţii foarte concentrate de apă oxigenată, prin cataliză eterogenă. Cu acest generator se pot obţine din soluţii de apă oxigenată de 40%, 2 000 Nl/h oxigen, la o presiune de 10 N/cm², fără să fie necesară o energie din exterior. Apa oxigenată a fost stabilizată cu acid dipicolonic/pirofosfat sau stanat/acid citric. Drept catalizator s-a folosit un amestec de oxizi cu 44,4% Pb, 25,4% Mn, 14,2% Cu,

11,2% Ag şi 4,9% Co, suportul de catalizator fiind pietricele sinterizate din oxid de aluminiu.

Cnobloch, H., Kühl, D., Marchetto, M., şi Poppa, H., Chem. Ing. Tech. **44**, nr. 17, aug. 1972, p. 1 028—1 032.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cercetări asupra obţinerii şi proprietăţilor oxidului de aluminiu activ. S-a cercetat influenţa temperaturii şi a *p*H-ului de precipitare asupra caracteristicilor structurale ale oxidului de aluminiu. S-a stabilit că prin creşterea valorii *p*H-ului şi a temperaturii de precipitare se produc modificări în dimensiunile cristalitelor şi în mărimea suprafeţei specifice a hidroxidului de aluminiu de tipul boehmit. La temperaturi de precipitare mai mari, se obţin cristalite mai mari, cresc volumul porilor şi raza medie a capilarelor, iar suprafaţa specifică a probelor scade. Precipitatele cu structura de bayerit au o suprafaţă specifică redusă şi dimensiuni ale cristalitelor de cîteva zeci de ori mai mari decît cele ale precipitatelor de tip boehmit.

Popowicz, M., Berak, J. M. şi Olechowska, A., Przem. Chem., **51**, nr. 9, oct. 1972, p. 607—610.

Sinteza zeolitului L. Zeolitul L face parte din categoria zeoliţilor sintetici cu conţinut ridicat de silice, utilizaţi drept catalizatori şi suporturi pentru catalizatori. A fost pusă la punct o metodă de sinteză a zeolitului L, pornind de la următoarele substanţe iniţiale: soluţie de aluminat de potasiu; soluţie concentrată de gel de silice; NaOH; KOH; apă distilată. Dozarea amestecului de reactivi s-a făcut respectîndu-se următoarele rapoarte molare: $SiO_2/Al_2O_3 = 20$; $(K_2O + Na_2O)/SiO_2 = 0{,}40$; $H_2O/(K_2O + Na_2O) = 25$ şi $K_2O/(K_2O + Na_2O) = 0{,}50$—$0{,}98$. După cristalizarea amestecului timp de 120 ore la temperatura de circa 100°C s-a obţinut Zeolitul L. Cercetările roentgenografice şi de absorbţie au confirmat că structura compusului cristalin sintetizat corespunde celei a Zeolitului L.

Wilchosz, L., Przem. Chem., **51**, nr. 8, aug. 1972, p. 524—525.

Obţinerea şi cercetarea peroxidului de fier, FeO_2. Peroxidul de fier, FeO_2, s-a sintetizat prin tratarea unei soluţii de $FeCl_3$ anhidre cu perhidrol, la temperatură de circa —60°C. S-a obţinut un precipitat de culoare roşie, care s-a separat prin filtrare. Cu ajutorul analizei spectrelor Mössbauer ale compusului, s-a stabilit că acesta are o formulă corespunzătoare peroxidului de fier. S-a determinat căldura de formare a noului compus, care este de -106 ± 10 cal/mol.

Klincinikov, N. G., Goricev, I. G. şi Duhanin, V. S. I., Neorg. Him., **17**, nr. 9, sept. 1972, p. 2 239—2 332.

Influenţa unor agenţi de complexare asupra hidrolizei sulfatului de titan. În soluţii sulfurice, ionii de Ti^{4+} prezintă capacitatea de a forma complecşi cu alţi ioni metalici, fenomen care duce la formare de săruri duble, cu o stabilitate mărită în soluţie şi, prin urmare, cu o capacitate de hidroliză mai scăzută. S-a stabilit experimental că impurificarea soluţiilor sulfurice de titan cu sulfat feros nu influenţează totuşi nefavorabil structura dispersiilor moleculare şi coloidale ale sărurilor de titan. În schimb, în prezenţa unor adausuri de sulfat de amoniu, procesul de hidroliză a sulfatului de titan se încetineşte, iar domeniul de echilibru al hidroxidului de titan se deplasează spre domeniul unor concentraţii mai scăzute de acid sulfuric.

Likov, E. P., Goroşcenko, I. G. şi Gornikova, M. A., Ucr. Him. J., **38**, nr. 8, aug. 1972, p. 779—781.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Îmbunătăţirea sistemului de recirculare lichidă a NH_3 şi CO_2 în fabricaţia ureei. Un factor important de creştere a eficienţei fabricării ureei este îmbunătăţirea sistemului de recirculare lichidă. În condiţiile producţiei, raportul molar H_2O: CO_2 în amestecul de reacţie la intrarea în coloana de sinteză este destul de ridicat (circa 1 :1). În lucrare se face o descriere sumară a metodelor de: reducere a conţinutului de apă din gazele rezultate de la distilare; reducerea necesarului de apă introdusă în procesele de condensare a gazelor de distilare; creşterea eficacităţii procesului de condensare şi absorbţie a gazelor de la distilare; scăderea conţinutului de apă în reziduul recirculat de la distilarea la presiune scăzută; scăderea conţinutului de apă din amestecul NH_3 şi CO_2, regenerat la purificarea deşeurilor de producţie.

Metodele descrise fac obiectul unor brevete şi lucrări din literatură.

Articolul are 56 de referinţe bibliografice.

Gorlovskii, D. M., Kuceriavîi, V. I., Lebedev, V. V., şi Melnikov, B. P., Him. Promîşl., nr. 8, aug. 1972, p. 601—604.

Obţinerea cromatului de stronţiu precipitat pe materiale silicioase. Pe baza reacţiei: $SrCO_3 + CrO_3 = SrCrO_4 + CO_2$ s-a obţinut cromatul de stronţiu, pigment cu proprietăţi anticorozive. S-a cercetat tehnologia de depunere a $SrCrO_4$ pe următoarele materiale-suport silicioase: nisip; bentonită; argilă caolinoasă. Rezultatele optime s-au obţinut folosind drept suport un adaos de 30—40 % bentonită. Tehnologia elaborată constă, în prima etapă, în măcinarea umedă (pînă la dimensiuni de ordinul micronilor) a bentonitei împreună cu carbonatul de stronţiu. Apoi, în suspensie rezultată, încălzită la fierbere, prin introducerea unei soluţii apoase de anhidridă cromică, se precipită $SrCrO_4$. S-a constatat că se obţin pigmenţi cu caracteristici superioare atunci cînd amestecul de carbonat de bariu şi nisip, rezultat după măcinare, se usucă, se calcinează la 600—700°C, se reduce în stare de suspensie şi abia după aceasta se aduce la temperatura de fierbere, necesară pentru precipitare.

Bandrowska, C., Przem. Chem., **51**, nr. 8, aug. 1972, p. 534—536.

Unele probleme cu privire la descompunerea cu apă a amalgamelor metalelor alcaline. În articol sînt prezentate unele aspecte teoretice privind descompunerea cu apă a amalgamului de sodiu, luîndu-se în consideraţie trei moduri de desfăşurare posibile ale procesului: o celulă omogenă, ideală, scurt-circuitată; o celulă neideală (eterogenă) scurt-circuitată; o celulă care nu este scurt-circuitată, de tipul $NaHg_x/NaOH/H_2$. Se dau relaţiile matematice care descriu reacţiile în toate cazurile arătate. Se apreciază că pe baza ecuaţiilor deduse se pot realiza unele intensificări ale procesului industrial de electroliză a NaCl în celulele cu catod mobil de mercur.

Balej, J. şi Paseka, I., Chem. Prům., **22(47)**, nr. 9, sept. 1972, p. 458—465.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Cristalizarea semiconductoarelor de tipul $A^VB^{VI}C^{VII}$ în condiţii hidrotermale. S-au cercetat condiţiile de cristalizare a compuşilor $A^VB^{VI}C^{VII}$ (A^V = Sb,Bi; B^{VI} = S,Se,Te,; C^{VII} = I,Br) din sistemul A^V-B^{VI}-C^{VII}-R—H_2O (R = solvent), în condiţii hidrotermale, în autoclave, la temperaturi cuprinse între 150 şi 450°C şi la presiuni de 200—2 000 at. S-a stabilit că domeniul de formare a compuşilor $A^VB^{VI}C^{VII}$ depinde de valoarea *p*H-ului soluţiilor, de concentraţia solventului şi de raportul dintre substanţele iniţiale în şarjă. Temperatura şi presiunea practic nu influenţează formarea fazelor solide în sistemele cercetate. Aplicînd procedeul propus s-au obţinut o serie de compuşi cu proprietăţi semiconductoare.

Popolitov, V. I. şi Lobacev, A. N., Neorg. Materiali, **8**, nr. 9, sept. 1972, p. 1 582—1 586.

Influenţa umidităţii asupra oxidării siliciului în aer. Pînă în prezent nu s-a studiat în mod aprofundat rolul pe care îl are umiditatea atmosferică asupra procesului de oxidare a monocristalelor de siliciu, deşi este cunoscut faptul că între momentul de obţinere al monocristalului şi începerea procesului de dotare, Si este expus un timp la contactul cu aerul. Pe baza cercetărilor efectuate, s-a stabilit că intensitatea procesului de oxidare creşte proporţional cu creşterea umidităţii aerului, pe suprafaţa monocristalelor formîndu-se o peliculă oxidică de compoziţie complexă. Oxidarea siliciului poate fi sensibil redusă prin iradierea monocristalelor cu raze γ, înainte ca acestea să vină în contact un timp mai îndelungat cu atmosfera ambiantă.

Roih, I. L., Belităkaia, S. G. şi Ordinskaia, V. V., Neorg. Materiali, **8**, nr. 9, sept. 1972, p. 1 525—1 528.

Studiul fizico-chimic al sistemului Bi_2Fe_3-I_2. S-a studiat, pentru întîia dată, diagrama de topire a sistemului Bi_2Te_3-I_2. În acest sistem au fost identificaţi doi compuşi chimici, care se topesc congruent: Bi_2Te_3-I_2 (temp. top. = 420°C) şi $Bi_2Te_3 \cdot 3I_2$ (temp. top. = 380°C).

Monocristalele celor doi compuşi au fost obţinute prin metoda Bridgeman, din topitură, într-un cuptor vertical. În cazul sistemului cercetat, s-a stabilit existenţa unei variaţii liniare a presiunii vaporilor saturanţi în funcţie de temperatură.

Beloţki, D. P., Dodik, S. M. şi Demkin, O. A., Ucr. Him. J., **38**, nr. 8, aug., 1972, p. 766–768.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza unui nou emulgator pentru lacuri nitrocelulozice pe bază de etilendiamină şi ulei de ricin. A fost pusă la punct o metodă de sinteză care permite obţinerea unui nou tip de emulgator pentru lacuri nitrocelulozice. Pornind de la reacţia de condensare dintre uleiul de ricin şi etilendiamină s-a obţinut, în prima etapă, un amestec de etilendi- şi etilenmonoamide ale uleiului de ricin. Amestecul s-a esterificat cu acid fosforic, iar esterii rezultaţi au fost trecuţi în sărurile de sodiu respective, prin tratare cu carbonat de sodiu anhidru. Produsul final al reacţiei s-a separat de sărurile anorganice prin extracţie cu metanol, urmată de cristalizare din soluţia de metanol. Produsul final al procesului se prezintă sub forma unei substanţe albe, stabile, greu solubile în apă, acetonă şi benzen, relativ uşor solubile în metanol. Temperatura de topire a produsului obţinut depinde de gradul de esterificare; de exemplu, un produs cu un conţinut de 1,3% fosfor se topeşte la 86,5°C. Produsul final prezintă caracteristici foarte bune de emulgator pentru lacuri nitrocelulozice. Autorul recomandă transpunerea cercetărilor la scară de producţie.

Ropuszynski, St., Przem. Chem., **51**, nr. 8, aug. 1972, p. 499–504.

Agregarea unor coloranţi pe bază de ftalocianină de cupru. Compuşii ftalocianinici reprezintă o clasă de coloranţi albaştri cu bune proprietăţi tinctoriale, în special cei care conţin un nucleu de ftalocianină de cupru. În lucrare au fost studiate spectrele de absorbţie în vizibil a doi coloranţi conţinînd un cromofor de ftalocianină de cupru. Ca factori au fost urmărite influenţele concentraţiei, temperaturii, *p*H-ului mediului, tăriei ionice şi solventului asupra spectrelor. S-a constatat existenţa a două forme de coloranţi, anume un monomer şi un dimer, la temperatură mai ridicată predominînd banda monomerului.
Un adaos de uree are un efect de deplasare a echilibrului dimer-monomer, în sensul formării monomerului.

Gruen, L. C. Aust, J., Chem., **15**, nr. 8, aug. 1972, p. 1 661–1 667.

Reacţia sulfiliminei cu reactivul fenil-Grignard. Deoarece sulfiliminele au o legătură S—N, ele sînt reactive ca şi sulfoxizii corespunzători şi, ca atare, substraturi bune pentru examinarea reacţiilor posibile care se produc la atomul de sulf trivalent.
În lucrare este descrisă reacţia dintre unele N-*p* tosilsulfilimine (difenil-fenilbenzen- şi fenilmetil-N-*p*-tosilsulfilimine) cu bromura de fenilmagneziu.
Din reacţia difenil-N-*p*-tosilsulfilimină cu reactivul fenil-Grignard rezultă bifenil şi bifenilsulfură, reacţie care s-a dovedit că se produce prin formarea iniţială a unei sări de trifenilsulfoniu, care atacă apoi bromura de fenilmagneziu. Fenilbenzil- şi fenilmetil-N-*p*-tosilsulfiliminele dau cu bromura de fenilmagneziu diferiţi compuşi, în special sulfuri α-fenilate. Acestea par să fie rezultate în urma unei transpoziţii iniţiată prin extragere de proton α de către reactivul Grignard.

Oae, S., Yoshimura, T. şi Furukawa, N., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 7, iul. 1972, p. 2 019–2 022.

Reacţia dintre cloruri de amide şi derivaţi ai ureei. I. Reacţia cu uree disubstituite simetric. În continuarea cercetărilor cu privire la diferite utilizări ale clorurilor de amide în chimia organică preparativă, autorii s-au ocupat cu reacţiile clorurilor de amide cu uree disubstituite, ţinînd seamă că acest subiect este de deosebit interes pentru fabricarea izocianaţilor la temperatura scăzută.
Prin reacţia dintre clorura de (clormetilen)-dimetilamoniu cu N,N'-difenilureea—produs secundar de la fabricarea fenilizocianatului — a fost sintetizat şi apoi identificat un produs nou: clorura de N-fenil-N-fenilcarbamil) N,N'-dimetilformamidiniu. În mod similar au fost sintetizate şi alte două cloruri de carbamilamidiniu.
A fost studiată de asemenea reacţia dintre clorura de (dimetilaminoclormetilen)—dimetilamoniu şi difenilureе în mediu de cloroform sau eter.
Pentru toate substanţele sintetizate s-au efectuat spectre I.R. care au fost interpretate.

Czürös, Z., Soós, R., Bitter, I. şi Kárpáti-Adám, E. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **73**(2), 1972, p. 239–246.

Intensificarea procesului de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren. Se studiază dehidrogenarea etilbenzenului la stiren în scopul determinării valorii maxime posibile a vitezei de reacţie. Experimentările au fost efectuate într-un reactor continuu în strat, utilizîndu-se probe de catalizator preparate în laborator, precum şi industriale, cu rezistenţă mecanică şi porozităţi diferite.
S-a studiat influenţa asupra gradului de conversie a etilbenzenului a vitezei volumare a materiei prime, a dimensiunii particulelor de catalizator, a temperaturii de reacţie şi gradului de diluare a hidrocarburii cu vapori de apă. Din cauza caracteristicilor de rezistenţă mecanică aceşti catalizatori nu pot fi utilizaţi timp îndelungat în strat fluidizat. Dehidrogenarea etilbenzenului s-a efectuat şi în strat fix de catalizator (tip KS-2) la 550—630°C, viteză volumară 0,4—2,4 h^{-1} şi raport molar etilbenzen : vapori de apă de 1 : 3. S-a studiat de asemenea dependenţa conversiei de temperatură şi viteză volumară. Rezultatele obţinute arată că viteza volumară poate fi mărită de la 0,25—0,4 h^{-1} (folosită în momentul de faţă în industrie) la 1,0—1,2 h^{-1}.
Se face o analiză teoretică a procesului adiabatic de transfer caloric în stratul de catalizator.

Berdutin, A. I., Terehin, R. M. şi Iukelson, I. I., Him. Promişl., nr. 8, aug. 1972, p. 582–584.

Derivaţi di- şi polisubstituiţi ai stirenului. II. Sinteza unor derivaţi ai 4-halogenostirenului. Au fost sintetizaţi noi derivaţi disubstituiţi ai stirenului: 3-nitro-4-fluor-, 3-nitro-4-clor-, 3-nitro-4-bromstiren, precum şi 3-amino-4-halogenostirenii corespunzători, cu randamente cuprinse între 50 şi 90%.
Prin hidrogenarea 3-nitro-4-halogenoacetofenonelor s-au obţinut 3-nitro-4-fluor-, 3-nitro-4-clor- şi 3-nitro-4-bromfenilmetilcarbinoli care, prin deshidratare cu anhidridă fosforică în mediu de benzen, trec în nitrohalogenoderivaţii corespunzători ai stirenului. Aceştia se mai pot obţine şi pornind de la 4-halogen-(α,β-dibrometil)-benzeni, care prin nitrare trec în 3-nitro-4-fluor-, 3-nitro-4-clor- şi 3-nitro-4-bromfenilbrom-metilcarbinoli. Introducerea dublei legături în aceşti compuşi s-a făcut prin prelucrarea cu iodură de potasiu în mediu de dimetilformamidă. Rezultate mai bune a dat metoda deshidratării. Aminohalogenostirenii s-au obţinut prin reducerea nitrohalogenostirenilor cu pulbere de zinc.
Se dau caracteristicile substanţelor menţionate.

Barba, N. A., Keptanarţ, K. F. şi Robu S. V., J. Org. Him., **8**, nr. 8, aug. 1972, p. 1 652–1 654.

Studierea transferului de hidrogen de la izopropanol al aldehide şi cetone nesaturate, în prezenţă de Al_2O_3. S-a studiat transferul de hidrogen de la izopropanol la aldehide (acroleină, crotonaldehidă) şi cetone (metilvinilcetonă, alilacetonă, 2-metil-2-hepten-6-onă), la temperaturi relativ scăzute (80—180°C), în prezenţa catalizatorului de Al_2O_3.
Reducerea acroleinei şi aldehidei crotonice are loc doar la grupa C=O şi este însoţită de o condensare puternică, în cazul acroleinei, randamentul în alcool nesaturat (alilic) fiind de maximum 30,5%. Acelaşi fenomen s-a observat şi în cazul metil-vinil-cetonei şi alilacetonei, cînd randamentul în alcoolul respectiv nesaturat are valorile maxime de 12,5% şi 30%. Transferul de hidrogen de la izopropanol la 2-metil-2-hepten-6-onă are loc selectiv la grupa carbonil şi nu este însoţit de procese secundare. Randamentul în alcool nesaturat este de 90%.

Sarf, V. Z., Freidlin, L. H. şi Vorobieva, N. K., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 8, aug. 1972, p. 1 846–1 847.

Mecanismul formării acizilor mono- şi dicarboxilici prin oxidarea, în fază lichidă, la temperatură ridicată, a ciclohexanonei şi ciclohexanului în amestec cu benzen. S-a studiat oxidarea la temperaturi ridicate a ciclohexanului şi ciclohexanonei, substanţe folosite ca iniţiatori ai oxidării în fază lichidă a benzenului. Se prezintă: raportul şi randamentul în acizi mono- şi dicarboxilici formaţi în cazul oxidării ciclohexanului în amestec cu benzenul la temperaturi ridicate şi la o presiune de 60 at.; curbele cinetice de formare a acizilor mono- şi dicarboxilici la diferite temperaturi (190—250°C). Datele arată că acizii mono- şi dicarbo-

xilici se formează paralel și în cantități aproximativ egale. În cazul oxidării ciclohexanului și ciclohexanonei în amestec cu benzenul se formează cantități relativ mari (20%) de acid capronic. Pe baza compoziției acizilor formați, se propune o schemă a mecanismului reacției de oxidare conform căreia, în procesul de oxidare a ciclohexanului, sînt preponderente reacțiile de descompunere și izomerizare a radicalilor cu transformarea grupelor metilenice în metilice.

Saboldo, P. I., Proskuriakov, V. A. și Potehin, V. M., J. Prikl. Him., **45**, nr. 8, aug. 1972, p. 1 852–1 857.

Studiul reacției de hidrogenare a acizilor sulfonici din seria naftalinei și derivaților lor. II. Despre mecanismul reducerii catalitice a acizilor sulfonici ai naftalinei. Se studiază mecanismul reducerii acizilor sulfonici ai naftalinei prin electroliza compușilor la un potențial controlat, urmată de identificarea produselor de reacție. Pe exemplul acidului 1-naftalinsulfonic se confirmă că reducerea grupei sulfonice aflată în poziția α a nucleului naftalinei este însoțită de ruperea legăturii C—S. Acidul 2-naftalinsulfonic și acidul 2,7-naftalindisulfonic se reduc cu formarea compușilor corespunzători, 1,2-dihidrogenați. Aceștia se descompun relativ ușor în mediu alcalin, la încălzire, cu eliminarea grupei sulfonice ca ion de sulfit.

La reducerea electrochimică a acizilor sulfonici ai naftalinei, ruperea legăturii C—S din gruparea sulfonică are loc după hidrogenarea nucleului naftalinei la derivatul dihidrogenat.

Liomin, N. N. și Iamșikov, A. V., J. Org. Him., **8**, aug. 1972, p. 1 672.

MEDICAMENTE

Tiazabiciclohepteno ne. Sinteza unor derivați biciclici de la tiazolin-azetidinonă. Deschiderea electrofilică a ciclului tiazolidinic poate fi realizată la peniciline care au în catenă laterală o grupă amidă, cum este penicilina G. În lucrare se descrie ruperea legăturii S_1—C_5 din ciclul tiazolidinic din molecula penicilinei G, urmată de închiderea ciclului din produsul obținut, cu formarea unei tiazabiciclohepteno ne. Structura tiazabiciclohepteno nei sintetizate a fost stabilită pe bază de analiză spectrală, cum și prin comparație cu o probă preparată în mod aparte din sulfoxid de penicilină G.

Kukolja, S. și Lammert, S. R., Croat. Chem. Acta, **44**, (2), 1972, p. 299–301.

Sinteze și proprietăți ale clortrimazolului și altor 1-trifenilmetilimidazoli cu acțiune antimicotică. Se consideră că anumite combinații chimice, care pot produce in vivo ioni de carboniu reactivi, manifestă activitate biologică. Probabil, că acești compuși intervin în metabolismul proteinelor, cînd ionii de carboniu sînt atacați nucleofil. În lucrare se discută această comportare în legătură cu trifenilmetilimidazoli. Pentru această clasă de compuși sînt descrise diferitele etape de sinteze și sînt indicate caracteristici analitice, fizice și antimicotice. Atenție specială a fost acordată bisfenil-2-clorfenil-imidazolilmetanului (Clortrimazol, Canesten) ale căror caracteristici sînt prezentate pe larg. Pentru discutarea relației structură-activitate au fost determinate constantele de viteză a hidrolizei acide, cum și valorile R_M la 34 de 1-trifenilmetilimidazoli. Acești doi parametri nu sînt însă suficienți pentru o înțelegere completă a acțiunii antimicotice în lumina corelației structură-activitate.

Lucrarea are 32 referințe bibliografice.

Büchel, K. H., Draber, W., Regel, E. și Plempel, M. Arzneim.-Forsch. (Drughes.), **22**, nr. 8, aug. 1972, p. 1 260–1 272.

LACURI ȘI VOPSELE

Acțiunea conținutului de rășini siliconice asupra stabilității la intemperii a unor vopsele poliesterice modificate cu siliconi. Lacurile de email modificate cu siliconi, preparate pe bază de rășini siliconice, prezintă multiple avantaje, dar sînt relativ scumpe. Ca atare, se caută să se mențină cît mai redus posibil conținutul în rășini siliconice. În lucrare a fost studiată comportarea la intemperii a două vopsele poliesterice modificate cu tipuri diferite de rășini de siliconi. Drept criteriu de comportare s-a luat gradul de formare de pudră, căutîndu-se să se stabilească o legătură între tendința de formare de pudră și conținutul de rășină siliconică din vopsele. S-a constatat că cu cît concentrația în rășină siliconică din vopsea este mai mare, cu atît rezistența la formarea de pudră este mai mare. Pe de altă parte, rășinile poliesterice sînt în acest sens superioare celor acrilice (o rășină poliesterică cu 10% rășină siliconică echivalează cu o rășină acrilică cu 20% rășină siliconică).

Pentru evaluarea calității generale a vopselelor modificate cu siliconi au fost efectuate teste mecanice caracteristice, pe baza cărora s-au tras concluzii.

Capanni, R. și Husek, S. — Farbe Lack, 78, nr. 9, sept. 1972, p. 831, 836.

Cercetarea microelectroforetică a stabilității la depozitare a coloranților de dispersie. Stabilitatea la depozitare este una din cele mai importante proprietăți ale coloranților de dispersie. Lucrarea se ocupă cu factorii care influențează această proprietate la o serie de sisteme tipice de coloranți de dispersie. Se arată că, pentru determinarea ei rapidă și exactă, este utilă aplicarea metodei microelectroforetice, care constă în măsurarea, pe cale microelectroforetică, cu ajutorul unui zetametru, a stratului dublu electric de pe particulele de pigmenți. Pe baza potențialului zeta a sistemului dispers, s-a pus în evidență o relație de schimb între pigmenți de bioxid de titan, pe de o parte și polimeri, extendenzi, agenți de îngroșare coloidali, protectori pe de altă parte.

Robinson, F. D. și Tear, B. J., Farbe Lack, 78, nr. 9, sept. 1972, p. 822–831.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Esteri ai unor acizi grași cu alcooli polihidroxilici drept emulgatori. Emulgatorii trebuie să răspundă la trei cerințe esențiale: să micșoreze tensiunea superficială, să formeze repede un film superficial pe picăturile fazei interne și să formeze o viscozitate suficientă în faza externă. Buni emulgatori sînt diferiți esteri ai unor acizi grași cu glicerină sau glicol. În lucrare sînt prezentate cîteva tipuri de asemenea esteri, cum și esteri ai zaharozei și sorbitei. Sînt date indicații pentru utilizarea mono- și diesterilor și esterilor alcoolului mono- și polihidroxilici, caracteristicile cîtorva esteri și aplicații ale emulgatorilor în cosmetică.

Kunzmann, Th., Seifen. Öle. Fette. Wachse, **93**, nr. 18, sept. 1972, p. 563–565.

POLUARE — APE REZIDUALE

Depunerea aerosolilor în medii gazoase saturate cu vapori de apă. Gazele reziduale încărcate cu particule de praf, provenite în special din industriile metalurgică, chimică ș.a., conțin de cele mai multe ori importante cantități de umiditate, ceea ce permite utilizarea procedeului de captare a prafurilor bazat pe condensare și difuziune. Procedeul se realizează prin răcirea gazelor în filtre speciale, cu o umplutură adecvată. Eficiența depunerii aerosolilor din gaze în filtrele de condensare și difuzie depind de: conținutul specific de umiditate din gaze; viteza gazelor; tipul, lățimea și înălțimea canalelor umpluturii condensatorului; gradul inițial de impurificare al gazelor. Se descriu filtrele experimentale verificate într-o instalație pilot și condițiile tehnologice de exploatare ale acestora.

Iavorski, I. A., Terebenin, A. N. și Bîcov, A. P., Izv. Sibir, Otd. Akad. Nauk, Ser. Tehn. Nauk, nr. 8, (203). 1972, p. 86–93.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere: Calea Plevnei nr. 139, cont 640.301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele care se discută realizarea în cele mai bune condiții ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrea Congresului al X-lea al P.C.R.

Tematica revistei este profilată să cuprindă probleme care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice, care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrarea mineralelor sau de îmbunătățirea calității produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografie; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ ȘI DE PROIECTARE

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de proiectare sau de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Probleme de inginerie chimică, de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare.

d. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

e. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

f. Modelarea matematică în industria chimică

g. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale

h. Poluarea atmosferei.

III. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI.

IV. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

V. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VI. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare, Revistei de Chimie, trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PREZENTAREA MANUSCRISELOR

Materialele se pot prezenta redacției spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din țară sau străinătate. Prin apariția unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parțial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizația Comitetului de redacție al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoțit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacției în două exemplare bătute la mașină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură față a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depășească 13 pagini bătute la mașină (fără figuri). Materialele pentru rubrică „Scurte comunicări" să nu depășească trei pagini scrise la mașină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret și complet, conținutul lucrării.
2. *Prenumele și numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secției* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă și limpede; se vor evita repetări și lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuție originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor și partea de discuție.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar și concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita consideraţiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu și concis posibil în vederea posibilității reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuția rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel științific, ținîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrșitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară și univocă și să se conformeze cît mai exact cu putință regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice [de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $C_6H_5COO_2$]; totuși formulele tuturor substanțelor mai puțin binecunoscute trebuie prezentate cel puțin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compușilor.

4.4. Diagramele, figurile și fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar și explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, și nu clișee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului și numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unitățile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la mașină în text; cele care nu se pot culege tipografic și deci necesită clișee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clișeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările și unitățile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare și indicațiilor date în anexă.

5. *Indicațiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: și), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediție de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariției și pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referința nu a fost citită în original, se va indica după ea și revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărți sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariției pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, țara și numărul patentului, data și revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conținutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă și clară, scopul și conținutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa și numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuțiile cu redacția și să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacționale esențiale pe manuscrise redacția va cere aprobarea autorilor. Aceștia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greșeli tipografice sau erori; nu se va ține seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacției Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere **REVISTA DE CHIMIE Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60 Sect. 7. București.**

METODE RADIOMETRICE ŞI RADIOCHIMICE DE ANALIZĂ A POLUANŢILOR ATMOSFERICI

T. NĂŞCUŢIU

Poluarea atmosferei este o problemă veche, care se accentuează îngrijorător în zilele noastre.

Dacă, în trecut, atmosfera era impurificată în urma unor fenomene naturale, ca : erupţiile vulcanice, prafurile transportate de către vînturi, fumurile emanate în timpul incendiilor, etc., în ultima vreme atmosfera este poluată, în special, datorită activităţii umane. Aglomerarea populaţiei în oraşe, înmulţirea mijloacelor de transport pe bază de combustibili lichizi, industrializarea, exploziile nucleare etc. sînt principalii factori care duc la degradarea continuă şi rapidă a mediului înconjurător, cu implicaţii directe în diminuarea echilibrului fizic şi psihic al omului.

Poluanţii atmosferici se pot afla sub formă de gaze sau de particule mici, solide sau lichide, dispersate în aer (aerosoli). În tabela 1 sînt indicaţi principalii poluanţi atmosferici şi proveniența lor.

Tabela 1

SURSELE ŞI PRINCIPALII POLUANŢI DIN S.U.A. (1968) (ÎN MIL. T/AN [1])

Sursa	Particule	Oxizi de sulf	Oxizi de azot	Monoxid de carbon	Hidrocarburi
Arderea combustibilului staţionar	8,1	22,1	9,1	1,7	0,6
Arderea combustibilului mobil	1,1	0,7	7,3	57,9	15,1
Arderea deşeurilor	0,9	0,1	0,5	7,1	1,5
Procese industriale	6,8	6,6	0,2	8,8	4,2
Evaporări de solvenţi	—	—	—	—	3,9
T o t a l	16,9	29,5	17,1	75,5	25,3

În atmosferă, oxizii de sulf sau compuşii de sulf rezultaţi din procesele industriale sînt supuşi unei oxidări fotochimice, urmată de hidratare la acid sulfuric sau la sulfaţi. Aceştia corodează metalele, pietrele de construcţie, atacă instalaţiile electrice, suprafeţele vopsite, textilele, hîrtia etc. avînd totodată şi o acţiune dăunătoare asupra vegetaţiei. Concentraţia bioxidului de sulf în localităţile urbane poate varia de la 0 la 2 p.p.m., cu o depăşire considerabilă în centrele industriale. Bioxidul de sulf în concentraţie mai mare de 0,5 p.p.m. îşi trădează prezenţa prin mirosul său. La concentraţie de 1 la 2 p.p.m., indivizii mai sensibili pot fi afectaţi de spasme bronhice. Cîteva p.p.m. de acid sulfuric produc iritarea căilor respiratorii.

Oxizii de azot şi hidrocarburile reprezintă alţi poluanţi atmosferici. Aceştia provin din arderea incompletă a combustibililor sau din evaporarea lor. Concentraţia acestor poluanţi în atmosferă se situează în mod obişnuit între 0,1 şi 2 p.p.m., ocazional valorile fiind depăşite. Toxicitatea oxizilor de azot este considerabil mai mică decît cea a bioxidului de sulf, iritaţia ochilor şi a căilor nazale producîndu-se la concentraţia de 13 p.p.m.

Monoxidul de carbon este cel mai important poluant atmosferic. S-a estimat că, anual, din cauza automobilelor sînt emise în atmosferă circa 2 mil. t CO, ceea ce reprezintă circa 80% din cantitatea totală, restul de 20% fiind produse prin diferite procese naturale. Monoxidul de carbon este periculos datorită reacţiei cu hemoglobina din sînge, reducînd capacitatea de purtător de oxigen a acesteia. O şedere de 1 pînă la 2 ore într-o atmosferă cu 100 p.p.m. CO produce oboseală, dureri de cap, ameţeli, iar o doză de 10 ori mai mare devine fatală. Concentraţia medie a acestui gaz în atmosferă a fost evaluată la 0,1 p.p.m., cu o creştere instantanee în anumite părţi din centrele aglomerate (circa 100 p.p.m. la New York, circa 300 p.p.m. la Londra şi Paris).

Particulele aeropurtate (prafuri, săruri sau compuşi organo-metalici) provin atît din surse naturale, cît şi din activitatea umană (arderea combustibililor, fum şi prafuri metalurgice, pesticide etc.). Principalele metale cu acţiune poluantă şi concentraţiile lor în atmosfera diferitelor oraşe sau zone urbane din S.U.A. sînt date în tabela 2.

Tabela 2

METALE CU ACŢIUNE TOXICA DIN ATMOSFERA UNOR ORAŞE SAU ARII NEURBANE DIN S.U.A. [2]

Metal	Oraşe	Arii neurbane		
	fracţia*	concentraţia μg/m³	fracţia*	concentraţia μg/m³
Beriliu	9/58	0,001—0,002	4/29	0,00013
Nichel	56/58	0,001—0,118	28/29	0,0006—0,012
Cadmiu	36/58	0,002—0,37	17/29	0,0004—0,026
Staniu	30/58	0,01 —0,03	15/29	0,0002—0,0018
Stibiu	4/58	0,04 —0,085	3/29	0,001 —0,002
Mercur	—	—	—	$\leqslant 40$
Plumb	58/58	0,1—2,3	28/29	0,002 —0,15
Bismut	10/58	0,001—0,038	2/29	0,0001—0,0004

* Numărul de oraşe din cele 58, respectiv 29 de arii neurbane, analizate

În afară de poluanţii amintiţi, există şi alte substanţe a căror creştere în concentraţie în anumite zone produce, de asemenea, efecte dăunătoare. Astfel de substanţe sînt: ozonul, fluorul, arsenul etc.

Deoarece concentraţiile poluanţilor atmosferici variază în limite destul de largi, de la cîteva μg la sute de μg/m³ aer, în acţiunea contra poluării atmosferei, chimistul analist este nevoit să apeleze la cele mai sensibile metode de identificare şi de determinare cantitativă.

Pentru determinarea elementelor metalice din aerul poluat s-a apelat la metodele colorimetrice, spectroscopie de emisie, spectroscopie prin absorbţie atomică etc., fiecare metodă avînd avantaje şi dezavantaje [3, 4].

De un real folos s-au dovedit metodele radiometrice şi radiochimice de analiză, remarcabile prin marea lor sensibilitate, rapiditate în execuţie, necesitatea unor volume mici din probe, posibilitatea de evitare a contaminării probelor cu reactivi chimici şi analiză continuă şi de automatizare. În plus, tehnica trasorilor activabili sau radioactivi a permis iniţierea unor cercetări care au drept scop depistarea originii surselor de poluare, studierea comportării fizice şi chimice a poluanţilor, dispersia şi concentraţia lor în atmosferă.

Principalele metode radiometrice şi radiochimice folosite în analiza poluanţilor atmosferici se bazează pe:

— excitarea fluorescenţei de radiaţii X cu surse radioactive;
— ionizarea gazelor cu surse radioactive;
— eliberarea radioactivităţii;
— analiza prin activare.

Principiile care stau la baza acestor metode sînt prezentate pe larg în lucrările [5, 6].

Analize bazate pe excitarea fluorescenţei de radiaţii X cu surse radioactive

Fără a atinge sensibilitatea analizei prin excitarea fluorescenţei de radiaţii X cu tuburi — metoda clasică —, excitarea cu surse radioactive prezintă unele caracteristici, care o recomandă ca metodă de laborator şi uzinală. Sursele radioactive au dimensiuni mult mai mici decît tuburile de radiaţii X, sînt mai puţin costisitoare şi nu necesită folosirea unor tensiuni de alimentare stabilizate, de ordinul zecilor de KV. Toate acestea au permis construirea unor aparate simplificate, cu gabarit redus, portabile, mai ieftine, adecvate pentru executări de analize de rutină, în condiţii uzinale sau de teren.

Ca surse radioactive se folosesc, mai ales, izotopi emiţători de radiaţii X (^{55}Fe, ^{109}Cd etc.) sau γ moi (^{241}Am, ^{153}Gd, ^{57}Co, ^{135}I etc.), emiţători de radiaţii β sau de radiaţii de frînare (^{3}H/Zr, ^{147}Pm/Al etc.). Activitatea acestor surse este, în general, mai mică de 10 mCi.

Pentru detectarea radiaţiilor X emise, caracteristice elementului excitat, se folosesc contoare proporţionale cu gaze cu cristale scintilatoare NaI(Tl), detectoare semiconductoare de Si(Li) sau Ge(Li), conectate la un numărător de impulsuri sau la un selector de amplitudine mono- sau multicanal. Schema de principiu a metodei de analiză prin exercitarea fluorescenţei de radiaţii X cu surse radioactive este arătată în figura 1.

În ultimii ani, în acest domeniu au apărut circa 200 de lucrări [5], dar în domeniul analizei poluanţilor atmosferici numărul lucrărilor este încă redus. Rhodes şi colab. [7] au studiat posibilitatea de analiză a prafurilor atmosferice sub formă de filme subţiri depuse pe discuri de hîrtie de filtru. Aparatura întrebuinţată a fost compusă dintr-o sursă radioizotopică inelară, un detector cu cristal semiconductor de Si(Li) răcit cu azot lichid şi un calculator electronic mic, pentru prelucrarea datelor spectrale. Elementele studiate

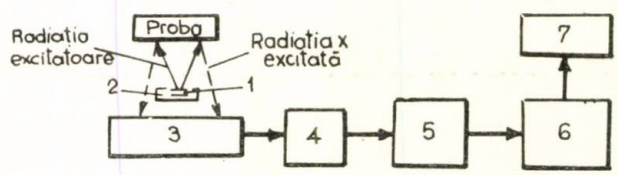


Fig. 1. Schema de principiu a metodei de analiză prin excitarea fluorescenţei de radiaţii X cu surse radioactive:
1 — sursa radioactivă; *2* — blindaj de plumb; *3* — detector de radiaţii X; *4* — preamplificator; *5* — amplificator; *6* — selector de amplitudine; *7* — înregistrator.

(Ca, Zn, Cu, Cr, Cl, Fe, Ag, Br, şi Pb) pot fi determinate cu o sensibilitate variind de la 10 la 100 $\mu g/cm^3$. O prealabilă separare chimică (preconcentrare) a elementelor care interesează permite analiza simultană a pînă la 15 elemente adiacente.

Metoda se întrebuinţează pentru determinarea sulfului din hidrocarburi [8] şi din proteine [9], cu ajutorul acestora putîndu-se afla gradul de poluare atmosferică cu acest element.

Bioxidul de sulf din atmosferă poate fi măsurat direct, dar metoda are o sensibilitate scăzută şi rezultatele sînt denaturate de prezenţa argonului. Schimbarea raportului oxigen-azot, de asemenea, induce erori în măsurare [10]. Pentru analiza bioxidului de sulf se preferă absorbţia cantitativă a acestuia într-o soluţie adecvată — în felul acesta se elimină interferenţele şi are loc totodată o concentraţie a gazului. Bioxidul de sulf poate fi precipitat ca sulfat de bariu [11] sau poate fi absorbit de o soluţie de clorură mercuroasă [10]. Ionii sulfiţi formaţi reacţionează cu clorura mercuroasă după reacţia:

$$Hg_2Cl_2 + 2SO_3^{2-} = Hg(SO_3)_2^{2-} + Hg + 2Cl^-$$

După filtrare, ionii sulfito-mercurici din soluţie sînt măsuraţi prin excitarea fluorescenţei de radiaţii X cu o sursă de ^{109}Cd. Pe baza acestui principiu s-a construit un aparat care s-a verificat atît în laborator, cît şi în condiţii de teren. Rezultatele au arătat că, în domeniul de concentraţie 100—5 000 p.p.m., aparatul poate măsura bioxidul de sulf cu o precizie de 10%. Timpul de răspuns este de 15 min.

Aceste metode, indirecte, au următoarele avantaje:

— sensibilitate mare, datorită excitării metalelor grele;

— sînt specifice şi cantitative, datorită reacţiilor chimice selective.

Tot pentru determinarea bioxidului de sulf s-a propus o metodă bazată pe colectarea acestuia pe un filtru-membrană, impregnat cu carbonat de sodiu şi tratat cu glicerină [12]. Ultima substanţă este necesară pentru păstrarea unei umidităţi relativ mari, care favorizează reţinerea cantitativă a bioxidului de sulf. După colectare, filtrul este iradiat cu o sursă de 1 mCi de ^{55}Fe şi radiaţiile X de 2,3 KeV, caracteristicile sulfului, sînt măsurate cu un contor proporţional cilindric, coaxial, cu o fereastră subţire de beriliu. Viteza de măsurare variază de la 14 la 21 imp./s/mg SO_2. Cantitatea minimă detectabilă a fost de 30 mg SO_2, echivalent cu 0,01 p.p.m. SO_2 colectate timp de o oră cu o viteză de curgere de 21 l/min. Calibrarea detectorului cu o cantitate cunoscută de SO_2 permite determinarea cantitativă a acestui gaz în atmosferă.

Bioxidul de azot şi hidrogenul sulfurat sînt slab reţinute de către filtrele tratate, şi din această cauză nu interferă, dar clorul gazos este reţinut şi radiaţiile X pe care le emite nu pot fi rezolvate de cele ale sulfului. Energia radiaţiei X emise de clor este de 2,6 KeV. Rezultatele obţinute cu metoda prezentată sînt în bună concordanţă cu cele obţinute cu aparatul comercializat, bazat pe procedeul West-Gaeke.

Plumbul este un alt element care poate fi determinat prin excitarea fluorescenţei de raze X cu surse radioactive. Un aparat specializat pentru analiza acestui element din aer a fost construit de către Scieraffa şi Ziegler [13]. Aerul poluat cu plumb, în urma combustiei gazelor etilate, este trecut 6—12 ore printr-un filtru millipor, după care radiaţia X de fluorescenţă a metalului colectat este excitată cu o sursă de ^{109}Cd. Radiaţiile Pb L—X emise de probă sînt detectate cu un contor proporţional cu gaz. Interferenţa datorită bromului, care uneori însoţeşte plumbul în benzine, poate fi eliminată prin folosirea filtrelor de echilibrare, dar, după cum se ştie, acest fapt micşorează sensibilitatea metodei. Limita de detecţie variază de la 5 la 15—20 μg.

Analiza prin ionizare cu surse radioactive

O altă metodă de analiză, care poate fi utilizată pentru determinarea unor concentraţii mici de substanţe aflate sau transformate în stare de aerosoli, constă în ionizarea produşilor respectivi cu surse radioactive. Ionizarea are loc într-o cameră de ionizare, o incintă prevăzută cu doi electrozi, pe pereţii căreia se află depus preparatul radioactiv. Sub acţiunea radiaţiilor α sau β emise de sursa radioactivă, aerosolii sînt ionizaţi şi, sub influenţa unei diferenţe de potenţial corespunzătoare, aplicată pe electrozi, ionii formaţi sînt colectaţi cu o viteză caracteristică.

Astfel de procedee se aplică la analiza gazelor, care, în urma unor reacţii chimice, se transformă în aerosoli sau fum [14,15]. Produşii de reacţie sînt trecuţi rapid în camera de ionizare unde sînt ionizaţi. Curentul de ionizare, constant pînă la apariţia aerosolilor sau a fumului, suferă o diminuare proporţională cu concentraţia impurităţilor. Pentru păstrarea proporţionalităţii este necesar ca particulele să aibă un diametru cuprins între 20 şi 100 μ. Astfel de particule se pot obţine prin următoarele metode:

1. Reacţii cu formare de produşi volatili; HF, HCl, oxizii de azot, SO_2 reacţionează cu amoniacul gazos şi formează particule de săruri de amoniu;

2. Substanţele cu caracter bazic, cum sînt: amoniacul, hidrazina, aminele organice etc., reac-

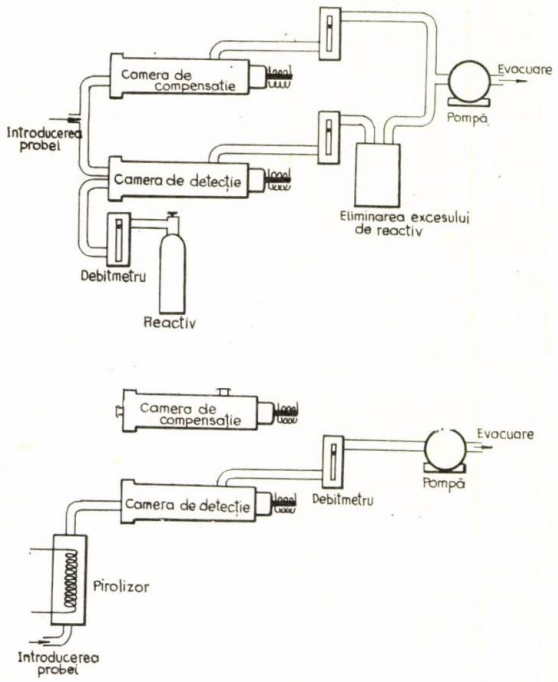


Fig. 2. Schema instalaţiei pentru analiza aerosolilor [15].

ţionează cu un acid în stare gazoasă, ca HCl sau NO_2 şi formează particule de săruri de amoniu;

3. Carbonilul de nichel sau tetraetilatul de plumb pot fi descompuse termic prin piroliză pînă la metal sau oxid metalic.

Descompunerea poate fi făcută şi cu o sursă de radiaţii ultraviolete;

4. Hidrocarburile halogenate pot fi convertite în halogenuri de cupru, prin reacţie cu oxid de cupru încălzit.

Schema instalaţiei de convertire a substanţelor acide sau bazice în aerosoli sub formă de săruri este dată în figura 2. Instalaţia se compune dintr-un vas de reacţie, două camere de ionizare cu diametrul de 1—2 cm şi lungimea de 10 cm, avînd cîte un electrod concentric, echilibrate, legate în compensaţie. Într-una dintre camere — de detectare — se introduc aerul de analizat şi reactivul formator de aerosoli, iar în cealaltă cameră — de compensare — se introduce numai aerul de analizat. Pe pereţii fiecărei camere se află depus un preparat emiţător de radiaţii α. Cele două camere lucrează la presiunea atmosferică. Un circuit electric compară variaţia de curent din cele două camere. O schimbare mică a curentului de ionizare în camera de detecţie, produsă de apariţia aerosolilor, reprezintă o măsură a concentraţiei acestora şi poate fi citită pe un aparat de măsură etalonat.

În cazul hidrocarburilor halogenate, înainte ca acestea să ajungă la camera de ionizare, sînt transformate în halogenuri de cupru, prin trecere printr-un cuptor de reacţie, umplut cu oxid de cupru la o temperatură de 700—800°C. La această temperatură, halogenurile de cupru se află în stare gazoasă, dar printr-o răcire rapidă se obţin sub formă de aerosoli, care sînt trecuţi rapid în camera de detecţie. Domeniul de detecţie, în cazul acestor metode, este indicat în tabela 3.

Metodele prezentate se remarcă printr-o mare sensibilitate, dar specificitatea lasă de dorit. Răspunsul instalaţiei de detecţie reprezintă, de fapt, suma concentraţiilor tuturor contaminanţilor care suferă acelaşi tip de reacţie de formare a aerosolilor.

Analiza hidrocarburilor clorurate din aer a fost studiată în mod amănunţit de către A d l e r, B o t h şi D r e c h s l e r [16]. Aparatul folosit de autori este arătat în figura 3.

După ce aerul cu hidrocarburi este trecut prin cuptorul de reacţie, aerosolii de halogenuri

T a b e l a 3

APLICABILITATEA METODEI DE ANALIZĂ PRIN IONIZARE CU SURSE RADIOACTIVE LA DETERMINAREA UNOR POLUANŢI ATMOSFERICI

Substanţa analizată	Metoda de convertire în aerosoli	Domeniul de analiză
Amine	HCl gazos sau NO_2	< p.p.m
Amoniac	HCl gazos sau NO_2	0—50 p.p.b
Hidrazidă	HCl gazos sau NO_2	0—50 p.p.b
Clor	NH_3	< p.p.m
Fluor	NH_3	0—5 p.p.m
Acid clorhidric gazos	NH_3	0—50 p.p.m
Acid fluorhidric gazos	NH_3	0—5 p.p.m
Bioxid de azot	NH_3	0—10 p.p.m
Fosgen	NH_3 sau CuO	p.p.m
Tetraclorură de carbon	convertire cu CuO	0—10 p.p.m
Tricloretan	convertire cu CuO	0—20 p.p.m
Tricloretilenă	convertire cu CuO	0—20 p.p.m
Tetraclorură de etilen	convertire cu CuO	0—20 p.p.m
Clorură de etil	convertire cu CuO	0—50 p.p.m
Bromură de etil	convertire cu CuO	0—20 p.p.m
Bioxid de sulf	convertire cu CuO	0—10 p.p.m
Nichel carbonil	piroliză sau iradiere UV	0—50 p.p.b
Tetraetilură de plumb	piroliză sau iradiere UV	0—50 p.p.b

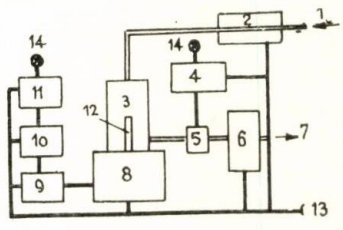


Fig. 3. Schema instalaţiei pentru determinarea hidrocarburilor clorurate din aer prin metoda ionizării cu surse radioactive [16]:

1 — intrarea aerului; *2* — cuptor de reacţie; *3* — cameră de ionizare; *4* — controlul încălzirii cuptorului şi a vitezei de curgere a aerului; *5* — manometru; *6* — pompa de gaze; *7* — ieşirea aerului; *8* — alimentare cu tensiune, rezistenţa de măsurare; *9* — amplificator; *10* — înregistrator; *11* — dispozitiv de reglare; *12* — sursa de ^{63}Ni; *13* — reţea; *14* — lampă de semnalizare.

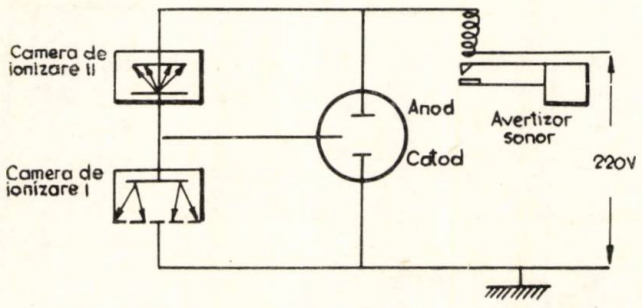


Fig. 4. Schema unui avertizor de incendiu.

de cupru sînt dirijaţi spre camera de ionizare, unde sînt ionizaţi de radiaţiile β^- emise de o sursă de ^{65}Ni, depus uniform pe electrodul interior al camerei. Distanţa dintre acest electrod şi peretele camerei (al doilea electrod) este astfel aleasă, încît radiaţiile β^- să fie absorbite în întregime în spaţiul de ionizare. Prin aceasta se realizează ca, în anumite limite, variaţiile de presiune şi de temperatură să nu influenţeze intensitatea curentului de ionizare, respectiv exactitatea măsurătorilor, fără a fi nevoie de cea de-a doua cameră de ionizare. Prin acest procedeu alchilhalogenurile au fost analizate cu o eroare de $\pm 10\%$, limita inferioară de determinare fiind de 10 p.p.b. Acest gen de metode se remarcă prin posibilitatea de analiză continuă şi automată; în comerţ se află astfel de aparate specializate pentru un anumit grup de substanţe [15].

Pe principiul ionizării atomilor şi a moleculelor cu radiaţii nucleare, s-au construit şi s-au comercializat aparate pentru determinarea automată a concentraţiei fumului şi a prafului din atmosferă [17—20]. În aceste cazuri, scăderea într-o limită fixată a intensităţii curentului electric, datorită ionizării particulelor materiale intrate în camera de ionizare, este folosită pentru acţionarea unui semnal de alarmă. Aparatul respectiv poate determina global concentraţia fumului sau a prafului şi poate avertiza izbucnirea unui incendiu în locurile care nu sînt tot timpul sub observaţie, cum sînt calele vapoarelor, magaziile de diferite materiale care se autoaprind şi ard multă vreme mocnit, fără producere de căldură în spaţiul înconjurător. Sensibilitatea aparatului este atît de bună, încît o variaţie de 1% în concentraţia prafului din aer produce o schimbare a curentului de ionizare cu circa 10%.

Schema unui avertizor de incendiu este arătată în figura 4. Aparatul se compune din două camere de ionizare legate în compensaţie. Prima cameră — de ionizare — are în interior o placă metalică pe care s-a depus o sursă α radioactivă şi constituie electrodul pozitiv, celălalt electrod fiind format dintr-o sită metalică care înconjoară preparatul radioactiv. A doua cameră este o incintă închisă care lucrează în regim de saturare, impedanţa ei fiind cu circa 50% mai mică decît a camerei închise. În absenţa aerosolilor sau a fumului, tensiunea aplicată la exterior se repartizează egal pe cele două camere, dar cînd rezistenţa camerei deschise creşte, datorită scăderii intensităţii curentului electric provocată de prezenţa particulelor materiale, tensiunea va creşte şi, cînd aceasta va ajunge la o valoare fixată, va produce o scînteie de aprindere între electrodul de comandă şi catoda dintr-un tiratron. Stabilirea curentului între anoda şi catoda tiratronului pune în funcţiune un releu care declanşează semnalul de alarmă.

Analize cu ajutorul kriptonaţilor radioactivi

Kriptonaţii radioactivi sînt substanţe solide în care s-au încorporat atomi sau ioni ai radionuclidului radioactiv ^{85}Kr. Acest radionuclid are timpul de înjumătăţire de 10,27 ani şi se dezintegrează prin emitere de radiaţii β^- de 0,672 MeV.

Actualmente se cunosc circa 200 de astfel de kriptonaţi sub formă de metale, săruri, produşi organici etc. ^{85}Kr se află de obicei încorporat la suprafaţa solidului pe o distanţă de circa $10^3 - 10^4$ A. Distrugerea suprafeţei kriptonatului, printr-un proces chimic sau fizic, duce la eliberarea kriptonului, respectiv a radioactivităţii, proporţional cu concentraţia substanţei cu care a reacţionat. Determinarea cantitativă se poate face servindu-ne de o curbă de calibrare sau prin comparare cu etaloane. Kriptonaţii radioactivi au fost folosiţi pentru determinarea unor concentraţii mici de gaze din atmosferă.

Analiza hidrogenului [23]—[25]. Hidrogenul reacţionează ca agent reducător cu oxizii metalici kriptonataţi, cu acţiune oxidantă, bioxidul de platină fiind cel mai sensibil.

În urma reacţiei:

$$2H_2 + PtO_2\,[^{85}Kr] \rightarrow 2H_2O + Pt + {}^{85}Kr\uparrow$$

^{85}Kr este pus în libertate şi măsurat. Aparatul este schiţat în figura 5. Elementul central

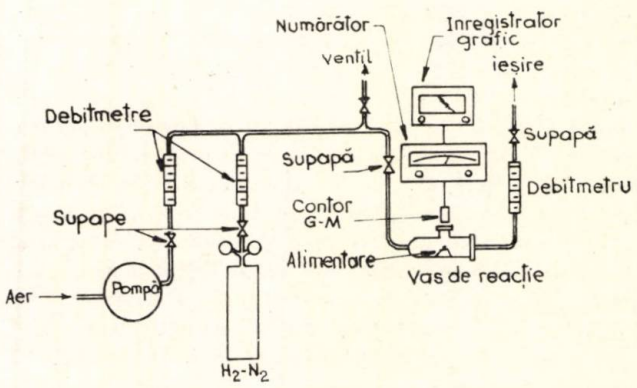


Fig. 5. Schiţa aparatului pentru analiza hidrogenului prin metoda eliberării ^{85}Kr [23].

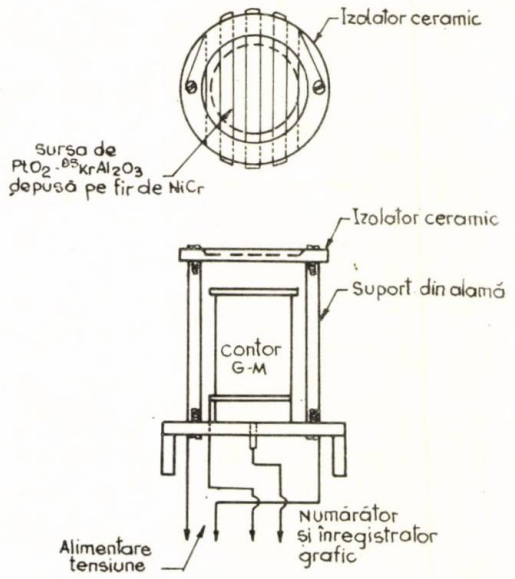


Fig. 6. Analizor de hidrogen [23].

este vasul de reacție, din cuarț, prevăzut cu o fereastră subțire din aluminiu, deasupra căreia se află un contor Geiger-Müller conectat la un numărător. În vasul de reacție se află un amestec de kriptonat și Al_2O_3 (ca inhibitor), încălzit la o temperatură pînă la 435°C. Prin această metodă se poate determina 1% hidrogen în timp de 0,5 s și 10^{-3}% hidrogen în timp de 10 min. Activitatea specifică a kriptonatului întrebuințat este de 1—5 Ci/mg. Cantități mici de H_2S, SO_2, HCl, HF, H_2O etc. nu produc interferențe detectabile. Vaporii de apă pînă la o umiditate de 100%, CO_2 în concentrație de pînă la 1% și SO_2 pînă la 0,5% nu influențează determinările. H_2S la concentrații sub 100 p.p.m., de asemenea, nu interferă, dar la concentrația de 0,5% deranjează. Metanul nu reacționează cu kriptonatul decît atunci cînd se află în concentrații mari și la temperaturi ridicate. Amestecul de bioxid de platină kriptonatat și oxid de aluminiu reacționează cu xilenul și alcoolul metilic, la fel ca hidrogenul. C h l e c k și colaboratorii au proiectat și au construit un prototip de analizor de hidrogen, care este schițat în figura 6. Kriptonatul radioactiv este depus pe o foaie de nichelcrom fixată pe un inel de ceramică izolatoare, așezată deasupra unui contor Geiger-Müller cu fereastră. Radiațiile emise de sursă iradiază direct detectorul. În urma reacției chimice produse de hidrogen, datorită kriptonului eliberat, activitatea înregistrată de detector este diminuată proporțional cu concentrația hidrogenului. Contorul este conectat la un numărător, cuplat la rîndul său cu un înregistrator.

Analiza ozonului [26]—[28]. Pentru determinarea ozonului se folosește hidrochinona kriptonatată (clatrat). Reacția chimică ce are loc este următoarea :

$$[C_6H_4(OH)_2]_3 - (^{85}Kr) + O_3 \rightarrow 3C_6H_6O_2 + 3H_2O + {}^{85}Kr\uparrow$$

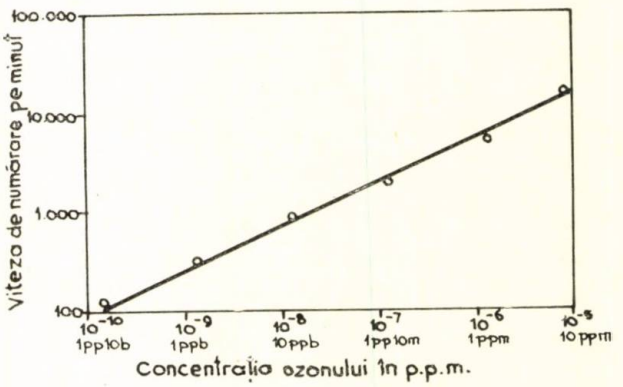


Fig. 7. Curba de calibrare pentru analiza ozonului [27], [28].

În domeniul concentrației 10^{-10} — 10^{-6} g ozon/l aer, logaritmul activității ^{85}Kr eliberat este o funcție liniară de logaritmul concentrației ozonului. Figura 7 arată o curbă tipică de calibrare. În cazul folosirii unui kriptonat cu activitatea specifică de circa 100 Ci/g, domeniul de analiză acoperă, așa cum se vede din figură, aproximativ 5 ordine de mărime. Evident, sensibilitatea mare a metodei poate fi îmbunătățită dacă se folosește un clatrat cu activitate specifică mai mare.

Analiza SO_2 [29]—[32]. Acest gaz poate fi determinat tot cu ajutorul hidrochinonei kriptonatate, dar printr-un mecanism de dublă eliberare :

$$SO_2(gaz) + ClO_2^-(solid) \rightarrow ClO_2(gaz)$$

$$ClO_2(gaz) + 3[C_6H_4(OH)_2]_3 - (^{85}Kr)(solid) \rightarrow {}^{85}Kr(gaz)$$

La început, SO_2 reacționează cu cloritul și eliberează ClO_2 gazos, care, fiind un oxidant puternic, reacționează cu clatratul și eliberează kriptonul radioactiv. Experimentul s-a observat că o moleculă de SO_2 eliberează 4—8 molecule de ClO_2. Prin acest mecanism se pot determina pînă la 0,001 p.p.m. de SO_2. Singurele gaze care pot interfera sînt cele care oxidează fie cloritul de sodiu, fie hidrochinona kriptonatată. Oxizii de azot și ozonul sînt gazele cele mai comune întîlnite în atmosferă care cauzează neplăceri.

Figura 8 ilustrează un monitor pentru dozarea concentrației SO_2 și a altor gaze din atmosferă. Astfel de aparate, bazate pe acțiunea oxidantă sau reducătoare a poluanților atmosferici, în concentrații de ordinul p.p.m., au fost construite și perfecționate de firma Tracerlab [33].

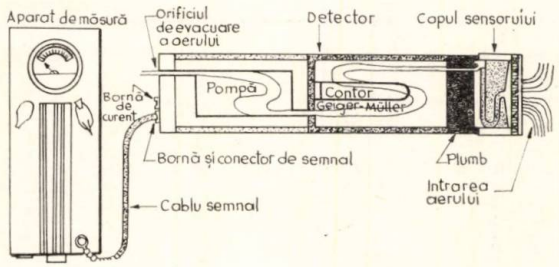


Fig. 8. Aparat pentru analiza bioxidului de sulf și a altor gaze din atmosferă [27].

De curînd [34] s-a construit un aparat portabil pentru analiza concentrației gazelor rezultate la arderea combustibililor de automobile, a monoxidului de carbon, a hidrocarburilor și a oxizilor de azot. Proba de analizat este dirijată spre trei sensori, fiecare eliberînd, în urma reacției chimice, o cantitate corespunzătoare de ^{85}Kr. Pentru analiza monoxidului de carbon se folosește clorura de platină kriptonatată, pentru hidrocarburi — bioxidul de platină kriptonatat, iar pentru oxizii de azot — clatratul hidrochinonei. Radioactivitatea ^{85}Kr eliberat se măsoară cu un contor Geiger — Müller. Încercările făcute în laborator, pe gaze pure, au arătat că, concentrațiile maxime detectabile sînt de 125 p.p.m. monoxid de carbon, 13 p.p.m. propan și 2 p.p.m. oxizi de azot. S-a estimat că, prin folosirea unor kriptonați cu activitatea de 10 μCi ^{85}Kr, se pot executa circa 5 000 analize, fiecare necesitînd numai 20 s.

Analiza fluorului [35]. Metoda de dozare a fluorului se bazează pe interacțiunea acestui gaz cu clatratul de hidrochinonă kriptonatat. Prin acest procedeu se pot detecta p.p.m. de fluor gazos, reacția fiind destul de specifică, cu condiția ca gazul de analizat să fie trecut mai întîi printr-o serpentină încălzită, pentru descompunerea ozonului, iar bioxidul de azot să fie convertit în monoxid.

Analiza prin activare

Metoda cu cele mai mari posibilități de analiză este activarea cu neutroni termici. O comparație între sensibilitatea acestei metode și spectroscopia de emisie sau de absorbție atomică este dată în tabela 4.

Poluanții sînt colectați prin trecerea aerului cu o viteză determinată, prin filtre de celuloză, membrane din materiale plastice cu un conținut cît mai mic de ioni activabili. Filtrele cu probe, împreună cu un filtru în alb și cu etaloanele, sînt iradiate în reactorul nuclear, după care radioactivitatea indusă este măsurată cu detectori cu cristale scintilatoare de NaI (Tl) sau cu cristale semiconducătoare de Ge(Li), conectați la analizoare multicanal.

Actualmente, tehnica spectroscopiei γ este atît de dezvoltată, încît, cu ajutorul detectorilor de Ge(Li), prin iradieri multiple și prin jonglarea timpului de iradiere, se pot determina concomitent într-o probă, nedistructiv, circa 30 de elemente. În cazul detectoarelor cu scintilație, prezența în probă a mai multor elemente impune, de cele mai multe ori, separarea componentelor prin procedee radiochimice.

Posibilitatea de aplicare a analizei prin activare cu neutroni termici la determinarea nedistructivă a poluanților atmosferici a fost studiată de un număr apreciabil de cercetători. Lucrările publicate, cu unele caracteristici, sînt date în tabela 5.

Pentru determinarea elementelor care formează izotopi radioactivi cu timpuri de înjumătățire de ordinul minutelor (^{28}Al, $T1/2 = 2{,}3$ min; ^{52}V, $T1/2 = 3{,}77$ min; ^{38}Cl, $T1/2 = 37$ min; ^{56}Mn, $T1/2 = 156$ min; ^{38}Tl, $T1/2 = 5{,}8$ min; ^{37}Mg, $T1/2 = 9{,}5$ min; ^{80}Br, $T1/2 = 17{,}6$ min; ^{37}S, $T1/2 = 5{,}04$ min; ^{49}Ca, $T1/2 = 8{,}7$ min etc.) se execută o iradiere de 1—2 minute, după care, imediat, probele sînt trimise printr-o poștă pneumatică direct la sistemul de detecție. După ridicarea spectrului γ, aceleași probe sînt iradiate din nou, de la 2 la 24 ore, cînd

Tabela 4

COMPARAȚIE ÎNTRE SENSIBILITATEA ANALIZEI PRIN ACTIVARE, SPECTROSCOPIA DE EMISIE ȘI SPECTROSCOPIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ [59]

Element	Limita de detecție, μg/m³		
	analiza prin activare (2.10^{12} n/cm² s)	spectroscopie de emisie	absorbție atomică
Iradieri scurte			
Na	0,001	0,003	0,001
Al	0,001	0,003	0,2
Cl	0,2	—	—
Ca	1,0	0,003	0,002
V	5.10^{-4}	0,003	0,2
Mn	0,001	0,011	0,002
Cu	0,02	0,01	0,002
Br	0,002	—	—
Iradieri lungi			
Sc	2.10^{-5}	$2{,}10^{-4}$	—
Fe	0,001	0,084	0,01
Co	10^{-6}	0,0064	0,01
Ni	~0,01	0,0064	0,006
Zn	2.10^{-5}	0,24	0,001
Se	2.10^{-5}	—	0,2
Sb	10^{-5}	0,04	0,04
Ba	10^{-4}	0,003	4
La	5.10^{-4}	0,002	4
Ce	10^{-5}	0,02	—
Sm	5.10^{-5}	0,01	1
Eu	10^{-5}	0,001	—
Yb	10^{-5}	0,003	0,01
Lu	10^{-5}	0,1	—
Hf	10^{-5}	0,02	—
Th	10^{-5}	0,01	—

Tabela 5

ANALIZA PRIN ACTIVARE A POLUANȚILOR ATMOSFERICI

Scopul lucrării	Elementele dozate, cantitățile sau limita de sensibilitate (LS) μg/m³	Detalii Flux : ∅în n/cm².s Timp de iradiere : TI	Bibliografie
Determinarea Be din prafuri	0,1 – 100 μg Be colectat pe hîrtie de filtru	Sursă ^{210}Po (2,6 Ci) Reacția : $^{9}Be(\alpha, n\gamma)^{12}C$	[36], [37]
Determinarea Be din aer	LS = 4μg pentru 30 min. iradiere la o sursă de Sb (1,5 Ci)	Reacția : $^{9}Be(\gamma, n)^{8}Be$	[38]
Analiza Se din gaze uzate	LS = 50μg Se/1 pentru 14 zile de iradiere la un flux de 4.10^{11} n/cm².s	80 ml gaz iradiate în fiole de cuarț	[39]
Analiza particulelor aeropurtate	Al, Ba, Cl, I, Mg, Mn, Na	$\Phi = 1.8.10^{11}$ Tj = 3 – 100 min. Spectrometrie cu NaJ (Tl). Nedistructiv . Condiții diferite	[40] [41] – – [49]
Analiza halogenilor, (J Br, Cl) din aerosoli	J = 0,0039 [43]; 0,0046 [50]; 0,003 – 0,01 [42] Br = 0,5 [43]; 0,2 [50]; 0,001 – 0,03 [61]0,7 [84] 0,15 [59]; 0,024 – 0,3 [77] Cl = 0,0014 [43]; 0,0046 [50]; <0,02 – 4 [61]; ;0,5[59]; 0,61 – 3,73 [77]	–	
Analiza aerosolilor de Pb	–	–	[50]
Analize de elemente și particule radioactive din stratosferă	Ni, Pb, Co, Mn, Cr, Cu, Fe, Zn, Ca.	$\Phi = 10^{12}$ TI = diferit	[51]
Urme de elemente din particule aeropurtate	Ag ($4.5.10^{-2}$); As ($3.3.10^{-2}$ Br (0,17); Ca (3.4); Co($5.2.10^{-3}$); Cu($2.5.10^{-2}$); Fe (0,65); Hg ($2.5.10^{-4}$); La ($2.3.10^{-5}$; Na (0,65); Sb($4.9.10^{-3}$); Sc($6.8.10^{-3}$); Zn (0,33)	$\Phi = 1.7.10^{13}$ TJ = 2 – 3 zile Distructiv	– [52]
Analiza Hg din gaze	LS = 10^{-3} mg/cm³	Captare în soluție saturată de clorură timp de 2 ore $\Phi = 1.2.10^{11}$; TJ = 5 ore Nedistructiv	[53]
Analiza elementelor din aerosoli marini și din particule aeropurtate din atmosfera orașului Chicago	Au ($7.3.10^{-7}$); Ce(3.10^{-4}); Co($8.7.10^{-5}$); Cr($4.2.10^{-4}$); Ca (0,14); Fe(0,23); Ga ($1.4.10^{-4}$); Hf (9.10^{-6}); Hg ($1.4.10^{-5}$); In ($1.5.10^{-4}$) La ($1.5.10^{-5}$); Sb (8.10^{-5}); Sc($4.1.10^{-5}$); Se ($3.6.10^{-5}$); Tb($8.9.10^{-6}$); Y(5.10^{-6}); Zn ($2.5.10^{-3}$); Al (0,48 – 5,88); Br (0,024 – 0,320); Mn (0,1 – 0,82); V (0,002 – 0 121); Na (0,08 – 0,67); Ag (0,0057 – 0,057); Zn (0,19 – 1,70); Fe(0,82 – 5,13); Sb (0,0017 – 0,045); Sc (0,0021 – 0,090); Co (0,0032 – 0,0048)	= $2.4.10^{22}$; Tj = 1 min. sau 24 ore și măsurare după 1 – 2 luni Spectrometrie cu NaJ(Tl)	[54], [54a] [77]
Determinarea V din particule aeropurtate	V(0,03 μg)	$\Phi = 3.10^{11}$ TJ = 2 min. Topire cu NaOH. Extracția V cu metiloxină la pH = 4 cu $CHCl_3$	[55]
Determinarea Al și Mn din atmosfera poluată din aria Chiba (Japonia		10 mg cenușă iradiate la $\Phi = 3.10^{10}$ (pentru Al) și 8.10^{13} (pt. Mn) Nedistructiv	[56]
Analiza Se din cărbuni fosili. Se ia indicator pentru S din atmosferă	RaportulSe/S variazăîntre $0.1.10^{+1} – 0,6.10^{-4}$ cu o valoare medie = $0,5.10^{-4}$	Separarea Se prin distilare	[57] [75]
Analize de aerosoli	Al (0,3); Br(0,04); Cl(2,0); Mn (0,03); Na(0,8); V(0,015)	$\Phi = 1.2.10^{12}$ TJ = 5 min sau $\Phi = 3.10^{12}$ TJ = 20 ore Nedistructiv. Calculator	[58]
Determinarea elementelor din urme din atmosferă		$\Phi = 2.10^{13}$; iradieri scurte și lungi. Nedistructiv. Detector Ge (Li)	[59]

(continuare tabela 5

1	2	3	4
Determinarea a 33 elemente din atmosferă		$\Phi = 2.10^{12}$ TJ = diferite Nedistructiv. Detector Ge (Li). Calculator	[60], [72]
Relații cantitative între urmele de elemente din atmosfera regiunii industriale NW Indiana (S.U.A).	Fe, Mn, Zn, Sb, Cr, W, Co Sc, La, Ce, Th, Ca și Mg	Eficacitatea a 25 filtre Nedistructiv [60]	[61]
Analiza compoziției chimice și stabilirea originii particulelor din atmosfera marină (Hawai)	Na, Mg, Al, Ti, V, Mn F(iradieri cu fotoni) $^{40}Ca/^{48}Ca$ (iradieri cu deuteroni) Si, B, F (iradieri cu protoni)	$\Phi = 9.10^{12}$ TJ = diferite (v. text)	[62]
Analiza urmelor de elemente din poluanții atmosferici. Comparație între metodele nedistructive și distructive	LS în μg : Mn = 0,03; V = 0,03; C = 0,1; Fe = 50; Co = 0,01; Sb = 0,01	∅ = 3.10^{10} sau 4.10^{13} TJ = diferite Procedeu radiochimic pentru separarea Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Sb	[63]
Determinarea elementelor din poluanții atmosferici din Bufalo – New-York (1968 – 1969)	Pb (după ^{207}Pb) (1,6 – 7,2) Sc (distructiv) ($9.5.10^{-3}$ $6.1.10^{-3}$) Al, V, J, Cl, Mn, Cu, Br, Na, La Mo, Au, Cr, Fe, Ni, Zn, Ag și Co	Flux put TJ = 10 – 30 ms Detector Ge (Li); = $5.10^{11} – 3.10^{13}$; Tj = 5 min, 2 ore, 24 ore Nedistructiv	[64]
Determinarea elementelor stabile din aerosolii marin Oceanul Atlantic, (1966)	Ce ($3,0.10^{-4}$); La ($1,5.10^{-4}$) Sm($3,4.10^{-5}$); Eu($4,4.10^{-6}$) Tb($8,9.10^{-6}$); Yb($5,0.1^{-6}$) Hf ($9,0.10^{-6}$); Sc (4.1.10) Cr ($4,2.10^{-4}$); Fe (0,23; Co($8,7.10^{-5}$); Cu (0,14); Zn ($2,5.10^{-3}$); Ga ($1.4.10^{-4}$) Se ($3,6.10^{-5}$); In($1,5.10^{-4}$); Sb ($8,0.10^{-5}$); Cd ($3,0.10^{-4}$) Au ($7,3.10^{-7}$); Hg($1,4.10^{-5}$	Detector Ge(Li). Nedistructiv și distructiv cu eliminarea Na pe Doweyx 1×10 și Chelex 100	[65]
Analiza prafurilor aeropurtate din atmosfera districtului Osaka	Na (2,0 – 7,5); Al (1,6 – 5,9); Cl (0,48^{-11}); K (0,36 – 2,1) Ca (1,4 – 2,3); Sc (0,07 – 12 ng); Ti (0,27); V(0,22 – 0,11); Cr (0,22 – 0,11); Mn (0,3 – – 0,91); Fe (3,9 – 12,9); Co (2,0 – 5,9 ng); Ni (29 – 65 ng); Zn (1,1 – – 5,8); As (0,018 – 0,19); Se (3,7 – 11 ng); Br (0,062 – 0,61); Rb (0,0039 – 0,3); Ag (1,5 – 6,0 ng); Cd (0,015 – 0,036); In (0,27 – 2,1); Sb (0,013 – 0,063); Cs (0,76 – 2 ng); Ba (0,082 – 0,60); La (1,3 – 9,1 ng); Ce (3,3 – 18 ng); Sm (0,25 – 1,4); Eu (0,049 – 0,12 ng); Yb (0,084 ng); Lu (0,018 – 0,12 ng); Hf (0,34 – 1,7); Ta (0,15 – 0,47 ng); W (0,0046 – 0,018); Th (0,88 – 4 ng); Au(0,0098 – 0,53 ng)	Detector Ge (Li) și calculator electrolitic. Nedistructiv $\Phi = 1,93.10^{13}$ n/cm² s $3,2.10^{12}$ n/cm²s	[66]
Analiza elementelor din particule aeropurtate	Al (0,61 – 3,10); As (0 007 – 0,05); Br (0,034 – 0,16); Ca(0,32 – 7,20); Cl (0,24 – – 3,0); Cu (0,05 – 0,67); Mg (0,03 – 0,07); Mn (0,16 – – 0,52); Na (0,16 – 0,76); Sn (0,012 – 0,036); V(0,002 – 0,048)	Nedistructiv. Flux $3,4.10^{14}$. Detector NaJ (Tl). Calculator electronic.	[67]
Analiza unor elemente cu generator de neutroni (accelerator Cockroft-Walton)	–	Nedistructiv. Comparație cu rezultatele obținute prin spectroscopie de emisie	[71]
Variația diurnă a concentrației elementelor în urme din atmosferă	Al, V, Br, Cl, Na, K, Mg, Na, Ca, Ti, Sm, Eu, La, Ce, Sc, Zn, Fe, Co, Cr, și	Nedistructiv. Detector de Ge(Li). Calculator electronic.	[73]
Analiza elementelor în urme după mărimea aerosolilor	Ga 29 elemente	= 2.10^{12}; TJ = 5 min = 2.10^{13}; TJ = 2 ore	[74]
Variația diurnă a concentrației elementelor în urme din Livermore, California	15 elemente	–	[75]

(continuare tabela 5)

1	2	3	4
Determinarea Br_2 și a Pb, V și Br^- în poluanți atmosferici din Cambri	Br_2(0,12–0,45) Br^- (0,12–0,94) V (0,08–1,32) Pb – absorbție atomică	Colectare pe cărbune activ sau membrane	[78]
Analize de elemente în aglomerări și particule aeropurtate	Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Sb	$\varnothing$ = 4.10 13 Detector Ge(Li). Nedistructiv sau cu separări pe anioniți și extracție cu TTA-benzen și DDTC– CCl_4	[79]
Analiza elementelor în urme	20 de elemente	As, Mo, Cd, J și Hg sînt determinate după separări chimice. Fluorul este determinat prin iradiere cu neutroni rapizi și separare ca H_2SiF_4	[80]

se activează izotopii cu timpuri de înjumătățire medii, de ordinul orelor și zilelor.

Înainte de măsurare, probele și etaloanele sînt lăsate 10 ore pînă la o săptămînă pentru dezintegrarea radionuclizilor de viață scurtă. Pentru izotopii de viață lungă, de ordinul zilelor, probele se iradiază circa 200 de ore și se lasă la dezintegrat 7—10 zile. Fotopicurile din fiecare spectru γ sînt identificate după energie și timp de înjumătățire. Activitatea unui pic este comparată cu activitatea picului corespunzător din spectrul etalonului, ținîndu-se cont de eventualele suprapuneri și de contribuția spectrelor Compton ale radiațiilor cu energie mai mare.

Rezultate mai rapide și mai precise se obțin prin prelucrarea automată a datelor cu ajutorul unui calculator electronic. Acesta execută următoarele operații programate :

a. identifică izotopul corespunzător unui fotopic ;
b. calculează aria fotopicurilor ;
c. convertește aria în greutate de element ;
d. sustrage contribuția elementelor din filtrul colector ;
e. calculează concentrația elementului din probă.

Potențialitatea tehnicii nedistructive cu detector de NaI(Tl) în analiza mai multor elemente a fost studiată de B r a r și colaboratorii [54, 55]. Pentru analiza simultană a 13 elemente prezente în atmosfera orașului Chicago (tabela 5), autorii au apelat la prelucrarea spectrului γ cu un calculator electronic.

După cum s-a arătat, prezența în proba de analizat a unui număr mai mare de elemente necesită, mai ales în cazul detectoarelor de NaI(Tl), un tratament distructiv al probelor iradiate, urmat de separări radiochimice. Același lucru se impune și atunci cînd un anumit radionuclid se află într-o concentrație mult mai mică decît altul, care are energia radiațiilor γ și timpul de înjumătățire apropiate. De exemplu, prezența unor cantități mari de aluminiu alături de vanadiu împiedică determinarea cantitativă a ultimului element, deoarece fotopicul ^{52}V de la 1,44 MeV este acoperit de spectrul Compton al ^{28}Al. În figura 9 este ilustrată separarea instrumentală a fotopicurilor ^{52}V și ^{28}Al în funcție de variația raportului V/Al. În astfel de cazuri se recomandă ca vanadiul să fie extras selectiv sub forma complexului cu 2-metiloxină [63].

Metode de analize nedistructive pentru un număr mai mare de elemente prin spectroscopie γ cu detector de Ge(Li) au fost elaborate recent de către Z o l l e r și G o r d o n [59], D a m s [60], B a n d o și colaboratorii [53], P i l l a y și T h o m a s [64], M a m u r o și colaboratorii [66].

Z o l l e r și G o r d o n [59] au arătat principiile și meritele metodei nedistructive pentru analiza a mai mult de 20 de elemente din aerosoli.

D a m s și colaboratori [60] au elaborat un procedeu nedistructiv cuplat cu calculator electronic, pentru analiza a 33 de elemente din aerul poluat. Aerosolii, pînă la o mărime de 0,1 μm, au fost colectați prin trecerea aerului printr-un filtru din polistiren. Probele au fost iradiate în fiole de polietilenă 5 min la un flux de 2.10^{12} n/cm^2.s. Măsurătorile de radioactivitate au fost făcute după timpuri diferite de dezintegrare cu un detector de Ge(Li) de 30 cm^3 cuplat la un analizor cu 4096 de canale. Cercetările au arătat că pentru unele elemente

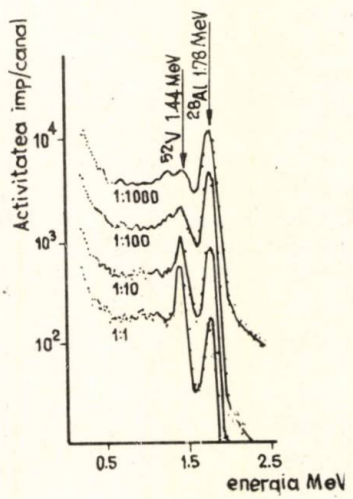


Fig. 9. Spectre γ ale ^{52}V și ^{28}Al luate în diferite rapoarte de masă [55].

(Cl, Br, Na și Zn) sensibilitatea metodei este limitată de puritatea filtrelor colectoare, iar pentru alte 15 elemente, sensibilitatea este afectată de compoziția probelor. Cantități mari

de Al, Na și Br deranjează determinarea. Analiza Sr, Mo, Cd, I și a unor lantanide solicită separări radiochimice.

Un număr apreciabil de studii au fost făcute pentru determinarea concentrației halogenilor din aer, în special din aerosolii marini. Cercetările au avut drept scop determinarea proprietăților geochimice ale acestor elemente, stabilirea unei corelații în raportul dintre halogeni. Aerosolii de origină marină sînt produși prin pulverizarea apei de mare de către valuri. Compoziția lor chimică diferă, însă, de cea a apei, variind în timp și spațiu. Aerosolii marini sînt din ce în ce mai mult poluați cu aerosoli de plumb, de pesticide și de alte elemente cu implicații industriale.

Izotopii de viață scurtă, activați în probele colectate (^{38}Cl, ^{80}Br, ^{80}Br și ^{128}I), sînt separați cu ajutorul antrenorilor prin oxidoreducere selectivă și prin extracție cu CCl_4. În final, radioactivitatea halogenurilor de argint se măsoară cu un detector de radiații β. Într-o zi se pot executa pînă la 6—7 analize, cu o eroare de ± 5% [49].

Seleniul este un element care intervine frecvent în poluarea atmosferei. Principala sursă este cărbunele fosil. Deoarece sulful și seleniul au proprietăți chimice similare și se găsesc în aceleași produse naturale, conținutul de seleniu din aer reprezintă un indicator pentru conținutul de sulf și invers ; cunoașterea raportului Se/S din combustibilii fosili permite estimarea concentrației seleniului din atmosfera poluată. Majoritatea probelor de cărbune de proveniență americană au raportul Se/S cuprins în intervalul $0{,}5.10^{-4}$ — $5{,}0.10^{-4}$, cu o valoare medie $2{,}9.10^{-4}$. În probele de țiței brut, raportul Se/S variază în intervalul $0{,}1.10^{-4}$—$0{,}6.10^{-4}$, cu o valoare medie $0{,}5.10^{-4}$.

Spre deosebire de sulf, seleniul este un element ai cărui izotopi stabili au proprietăți adecvate pentru analiza prin activare cu neutroni termici. Dintre aceștia, radionuclidul ^{75}Se are un timp de înjumătățire de 127 zile și un spectru γ adecvat măsurătorilor, așa încît este cel mai solicitat. Separarea radiochimică a seleniului se poate realiza prin distilare dintr-un amestec de HBr și HCl și reducere în stare elementară cu SO_2 [64].

Prezența sodiului în cantități mari în probele iradiate deranjează determinările datorită radiațiilor γ și ale spectrelor Compton corespunzătoare, produse de ^{24}Na.

D u d e y și R o s s [65] au elaborat un procedeu de analiză bazat pe eliminarea sodiului cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

Pentru concentrarea și separarea radiochimică a elementelor (tabela 5), L e e și J e r v i s [52] au recurs, de asemenea, la schimbători de ioni. Procedeul elaborat sporește sensibilitatea și precizia metodei.

Un procedeu combinat, schimbători de ioni — extracție cu solvenți, a fost propus de către B a n d o și colaboratorii [63] pentru separarea Sc, Cr, Fe, Co, Zn și Sb.

Activarea cu fotoni sau particule încărcate. Unele elemente ușoare (Li, B, F etc.) au secțiunile eficace de activare cu neutroni termici neadecvate pentru analiza prin activare cu neutroni termici. În aceste cazuri se poate apela la activarea cu fotoni sau cu particule încărcate.

Fluorul, de exemplu, poate fi activat prin iradiere cu fotoni, după reacția ^{19}F (γ, n) ^{18}F [62]. Izotopul rezultat are timpul de înjumătățire de 110 min și emite pozitroni. După iradiere, ^{18}F poate fi separat radiochimic prin distilare cu H_2SO_4, transformat în PbClF, radioactivitatea precipitatului măsurîndu-se la o instalație de coincidențe rapide.

Elementele litiu, bor și fluor pot fi analizate prin iradierea probelor cu protoni cu energia de 1,4—2,0 MeV și detectarea particulelor α prompte, emise în timpul reacțiilor ^{7}Li(p, α), ^{11}B (p, α) și ^{19}F (p, α), cu un detector de siliciu cu strat-barieră. O analiză de acest gen durează mai puțin de 10 min [62].

Activarea cu deuteroni a fost încercată pentru determinarea raportului izotopic $^{40}Ca/^{48}Ca$ [62]. Probele de oxid de calciu au fost iradiate cu deuteroni de 15 MeV accelerați în ciclotron. ^{38}K ($T1/2$ = 7,6 min) și ^{49}Ca ($T1/2$ = 8,7 min), rezultați prin reacțiile ^{40}Ca (d, α) ^{38}K și ^{48}Ca (d, p) ^{49}Ca, emit radiații γ, care au fost măsurate cu un detector de Ge(Li) de 40 cm^3. Problema majoră care se impune în acest caz este acumularea sub fotopicurile respective a unor impulsuri suficiente pentru atingerea preciziei solicitate.

Metoda trasorilor izotopici

În ultimii ani, pentru studiul și controlul poluării atmosferei, s-a recurs la metoda trasorilor izotopici. Aceasta constă în stimularea plouării cu un trasor stabil sau radioactiv și urmărirea comportării lui la distanțe și timpi diferiți.

Aerosolii trasori sînt emiși prin pulverizarea unei soluții sau sînt amestecați în stare gazoasă cu poluanții cercetați. Durata și viteza de emisie și de colectare sînt fixate experimental. Probele pentru analiză sînt colectate prin trecerea aerului prin mici filtre din plastic, îmbibate cu apă sau cu alt lichid care reține trasorul. Concentrația acestuia se determină direct pe filtru, fie prin activare cu neutroni termici, fie prin măsurători prin spectrometrie de masă sau de radioactivitate.

Metoda trasorilor activabili rivalizează, în privința sensibilității, cu metoda trasorilor fluorescenți [68].

Tabela 6

APLICAȚII ALE METODEI TRASORILOR IZOTOPICI

Fenomenul studiat	Trasorii folosiți (metoda de analiză)	Bibliografie
Antrenarea aerosolilor de către ploaie	Cs, Sr, I, Ag, Br, Sc (activare cu neutroni)	[71], [75]
Comportarea SO_2 în atmosferă	1. $^{34}S/^{34}S$ (spectrometrie de masă)	[76], [77]
	2. ^{33}S (radiometrie)	[78]
Viteza de depunere a SO_2 pe plante	^{35}S (radiometrie)	[79]
Degradarea olefinelor prin reacții chimice asociate cu formare de fum	^{14}C (radiometrie)	[80]
Producerea aldehidei formice prin fotooxidarea etilenei	^{14}C (radiometrie)	[81]
Studiul diluției și dispersiei poluanților atmosferici	1. Trasori activabili	[82], [86]
Studiul poluării atmosferei cu gaze de la eșapamentul motoarelor	2. Apă tritiată (radiometric)	[87]
Studiul difuziei poluanților de la rafinăria de petrol FEYZIN (Lyon)	In (activare)	[88], [70]
Studiul dispersiei ^{41}Ar emis din reactoarele nucleare de la Chalk River	Ir, Au (activare)	[70]
	^{41}Ar (radiometric)	[88]
Studiul distribuției gazelor emise din coșurile fabricii de aluminiu Mosjoen-Norvegia	In (activare)	[89]
	^{18}F, ^{24}Na, ^{38}Cl, ^{42}K (radiometrie)	[90]
Transportul poluanților din hidrosferă în atmosferă		

Articole de ansamblu asupra acestei metode au fost publicate de către M o t t [69] și G u e r i n și colaboratorii [70].

Cu ajutorul trasorilor izotopici s-au obținut unele date interesante privind comportarea poluanților atmosferici. Lucrările respective sînt rezumate în tabela 6.

Concluzii

Ca și în alte domenii, analiza poluanților atmosferici solicită metode de mare sensibilitate și specificitate. Date acceptabile se obțin prin folosirea întregului arsenal de procedee existente. Fără îndoială că metodele radiometrice și radiochimice elaborate în ultimul timp permit obținerea unor rezultate în condiții convenabile, în ceea ce privește rapiditatea de execuție, limita de detecție, precizia și, în unele cazuri, chiar a prețului de cost. Posibilitățile de analiză continuă și de automatizare, în condiții dificile de teren, sînt calități care le recomandă a fi introduse cu mai mult curaj în practica curentă.

BIBLIOGRAFIE

[1] M o r g a n, G. B., O z o l i n s G. și T o b o r E. C., *Science*, vol. 170, E. C., 1970, p. 289.

[2] S c h r o e d e r, H. A., Archs. Envir. Hlth., 21, 1970, p. 789.

[3] A l t s h ü l l e r, A. P., Anal. Chem. ,**41** nr. 5, 1969,p. 1R [4] M ü l l e r, P. K., K o t h n y E. L. și P i e r c e L. B. Anal. Chem., **43**, nr. 5, 1971, p. 1R —15R.

[5] N ă ș c u ț i u T., *Metode radiometrice de analiză*, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1971.

[6] N ă ș c u ț i u, T., *Metode fizice de analiză în chimia analitică*, Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, 1970, **5**.

[7] R h o d e s, J. R., P r a d z y n s k i A., S i e b o r g R. D. și F u r u t a T. *Low Energy X-Ray and Gamma-Ray Sources and Applications*, Proc. Symposium, Boston College, Boston, Massachussets, iunie 10—12, 1970.

[8] R h o d e s J. R., F l o r k o w s k i, T. și C a m e r o n, J. F. USAEC Rep. AERE—R—3962, 1962.

[9] N a t e l s o n, S. Proc. *of 2nd Symposium on Low Energy X-Ray and Gamma Ray Sources and Applications*. USAEC Rep. ORNL-IIG-10, 1967.

[10] C h o Y. și E v a n s, H. J. Trans Am. Nucl. Sci., nr. 11, 1968, p. 55

[11] C a r e s, J. W. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., **29**, 1968, p. 386.

[12] H a r d i n J. și S c h l e i e n, G., *Nuclear Techniques in Environmental Pollution* (Proc. Symp., Salzburg, 23—30 octombrie 1970), IAEA, Viena, 1971, p. 191.

[13] S c i a r a f f a, P. L. și Z i e g l e r, C. A. *Isotopes and Radiation Technology*, **8**, nr. 2, 1970—71.

[14] M a l e y, L. E., *Nucleonics*, **18**, nr. 3, 1960, p. 126.

[15] S t r a n g e, J. P., B a l l, K. E., și B a r n e s, D. O. *J. Air Pollution Control Assoc.*, **10**, 1960, p. 423.

[16] A d l e r, P., B o t h e, H. K. și D r e c h s l e r, W. Chem. Technik, **20**, 1968, p. 162.

[17] * * * Electronics, iun. 1955, p. 200.

[18] M e i l e Bull. SEV, **43**, 1952, p. 3.

[19] S o u l i e r, M. A. Rev. gén. électr., **59**, 1950, p. 367.

[20] R a d f o r d, A. S. Nuclear Energy Eng., iun. 1958, p. 141.

[21] C h l e c k, D., M a e h l, R. C u c c h i a r a, O. și C a r n e v a l e, E. Internat. J. Appl. Radiation Isotopes, **14**, 1963, p. 581.

[22] T ö l g y e e s y, J. și V a r g a, S. Talanta, **17**, 1970, p. 659.

[23] C h l e c k, D. J. *Radiochemical Methods of Analysis*. IAEA, Viena, 1965, p. 273.

[24] Chleck, D. J., Maehl, R. şi Cuchiara, O. U.S. Atomic Energy Commission Report NYO—2757—3 (1963); NYO — 2757 — 5 (1964).

[25] Chleck, D. J. şi Cucchiara, O. Internat J. Appl. Radiation Isotopes, **14**, 1963, p. 599.

[26] Bersin, R., Brousaides, F. J., Chleck, D. J., Hommel, C. O. şi McCue, J. C. U. S. Atomic Energy Commision. Repport NYO—2764, 1960.

[27] Chleck, D. J. şi Ziegler, C. A. *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, IAEA, Viena, 1962, p. 351.

[28] Hommel, C. O., Chleck, D. J. şi Brousaides, F. J. *Nucleonics*, **19**, nr. 5, 1961, p. 94.

[29] Bersin, R., Brousaides, F. J., şi Hommel, C. O. *J. Air Pollution Control Assoc.*, 12, 1962, p. 129 şi 146.

[30] Hommel, C. O., Bersin, R. L., Filipov, A. M., Brousaides, F. J. şi Tokivo, Y. U.S. Atomic Energy Commission, Report NYO — 2767, 1962.

[31] Chleck, D. J. şi Ziegler, C. A. *Gas Monitoring Techniques*. U. S. Patent 2.968.922 (ian. 1961).

[32] * * * *Studies of the Measurement of Sulfur Dioxide* Stact Gases, U.S. Atomic Energy Commission. Report No TID — 25137 (ian. 1968).

[33] * * * *Toxic Gas Monitor, Craf* — 8/65 — 10M, Tracerlab., Waltham, Mass., SUA, 1965.

[34] Goodman, P. şi Donahude, T. U. S. Atomic Energy Commission. Report NYO — 4069— 1 (mart. 1970).

[35] Hommel, C. O., Brousaides, F. J. şi Bersin., R. L.: Anal. Chem., **34**, 1962, p 1609.

[36] Gold, R., Nucleonics, **15**, nr. 11, 1957, p. 114.

[37] Gold, R. şi Stone, C. A. Raport AECU — 3505, 1957.

[38] Bibsy, H., Nuclear Power, 5, 1960, p. 100.

[39] Fineman, I., Ljungren, K., Forsberg, H. G. şi Erwall, L. G. Internation. J. Appl. Radiation Isotopes, **5**, 1959, p. 280.

[40] Parkinson, T. F. şi Grant, L. G., Nature, **197**, 1963, p. 479.

[41] Duce, R. A., Wasson, J. T., Winchester, J. W. şi Burns, F. C., J. Geophys. Res., nr. 68, 1963, p. 3943.

[42] Duce, R. A., Winchester. J. W. şi van Nahl, T. W. J. Geophys. Res., **70**, 1965, p. 1775.

[43] Winchester, J. W., Trans. Amer. Nucl. Soc., **8**, 1965, p. 326.

[44] Winchester, J. W. şi Duce, R. A., Naturwiss., **54**, 1967, p. 110.

[45] Duce R. A., Woodcock, A. H. şi Moyers, J. L., Tellus, 19, 1967, p. 369.

[46] Duce, R. A., Winchester, J. W. şi Van Nahl, T. W., Tellus, **18**, 1966, p. 238.

[47] Winchester, J. W., Zoller, W. H., Duce, R. A. şi Benson, C. S., Atmospheric Environment, 1, 1967, p. 105.

[48] Loucks, R. H., Winchester, J. W., Matson, W. R. şi Tiffany, M. A. *Modern Trends in Activation Analysis. N.B.S.* Spec. Public. **1**, nr. 312, 1969, p. 36.

[49] Duce, R. A. şi Winchester, J. W., Radiochimica Acta, **4**, 1965, p. 100.

[50] Winchester, J. W. şi Duce, R. A., *Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences*. Proc. Symp., Amsterdam, Mai 1967, IAEA, Viena, 1967, p. 631.

[51] Rancitelli, L. A. şi Perkins, R. W. J. Geophys. Res., **75**, 15, mai 1970.

[52] Lee J. şi Jervis, R. E., Trans. Amer. Nucl. Soc., **11**. 1, 1968, p. 50.

[53] Nishimura, K. şi Hirayama, T., Radioisotopes (jap.), **17**, 1968, p. 562.

[54] Brar, S. S., Nelson, D. M., Kanabrocki E. L., Moore, C. E., Burnham, C. D. şi Hattori, D. M. *Modern Trends in Activation Analysis*, NBS Spec. Publ. **1**, nr. 312, 1969, p. 43.

[54a] Brar, S. S., Nelson, D. M., Kanabrocki, E. L., More, C. E., Burnham, C. D. şi Hattori, D. M. Environm. Sci. Techn., 4, 1970, p. 50, după Nucl. Sci. Abstr., 24, 1970, nr. 9245

[55] Bando, S. şi Imahaski, T. Buneski Kagaku (Jap. Anal.), nr. 18, 1969, p. 1477, după Nucl. Sci. Abstr., **24**, 1970, nr. 11483 şi Anal. Abstr., **21**, 1971, nr. 656.

[56] Yamane, Y., şi Miyazaki, M. Eisei Kagaku, 15, 1969, p. 238, după Nucl. Sci. Abstr., **24**, 1970, nr. 11489.

[57] Pillay, K. K. S., Thomas, Jr. C. C. şi Kaminski, J. W. Nucl. Appl. Technol. **7**, 1969, p. 478.

[58] Keane, J. R., şi Fischer, E. M. R. Atmosferic Environ. **2**, 1968, p. 603.

[59] Zoller, W. H. şi Gordon, G. E. Anal. Chem., **42**, 1970, p. 257.

[60] Dams, R., Robbins, J. A., Rahn, K. A. şi Winchester, J. W. Anal. Chem., 42, 1970, p. 861.

[61] Dams, R., Robbins, J. A. şi Winchester, J. W. *Nuclear Techniques in Environmental Pollution, IAEA*, Viena, 1971, p. 1639.

[62] Wilkniss, P. E. şi Larson, R. E. idem, p. 159.

[63] Bando, S., Yamane, Y. şi Murakami, Y., idem, p. 169.

[64] Pillay, K. K. S. şi Thomas, Jr. C. C., Radioanal. Chem., **7**, 1971, p. 157.

[65] Duday, N. D., Ross, L. E. şi Noshkin, V. E., *Modern Trends in Activation Analysis*. NBS Spec. Publ. **1**, nr. 312, 1969, p. 55

[66] Mamuro, T., Matsuda, Y., Mizohata, A., Tokeuchi, T. şi Fujita, A. Radioisotopes, **20**, 1971, p. 33.

[67] Tuttle, R. F., Vogt, J. R. şi Parkinson, T. F. *Nuclear Techniques in Environmental Pollution*, IAEA, Viena, 1971, p. 119

[68] Hugon, J. şi Le Quinio, R., C. r. Coll. int. pollut. rad. gaz. (Saclay 1963), **1** PUF, 1965, p. 141, 175.

[69] Matt W. E., *Nuclear Techniques in Environmental Pollution*, IAEA, Viena, 1971, p. 3.

[70] Guerin, P., Hugon, J., LeQuinio, R., Rzekiecki, R., Santelli F. şi Sarteur, R., idem, p. 267.

[71] Persiani, C. Amer. Ind. Hyg. Ass. J., nr. 32, 1971, p. 573.

[72] Dams, R., Rahn, K. A., Nifong, C. D., Robbins, J. A. şi Winchester, J. W. *Nuclear Methods in Environmental Research, Vogt J. R.* (ed.) Columbia, Mo., Univ., of Missouri (1971), p. 8—15, după Nucl. Sci. Abstr., **26**, nr. 17356, 1972.

[73] Rahn, K. A., Dams, R. Robbins, J. A., şi Winchester, J. W. Atmos. Environ., **5**, 1971, p. 453

[74] Nifong, G. D. Ann. Arboor, Mich., Univ. of. Michighan (1970), 227 p. University Microfilms Order No 71—15250; după Nucl Sci. Abstr., **25** nr. 54505 1971.

[75] Rahn, K., Weselowski, J. J., John, W., şi Ralston, H. R. J. Air Pollut. Contr. Ass., 21, 1971, p. 406.

[76] Harrison, P. R., Rahn, K. A. şi Dams, R. J. Air Pollut. Contr. Ass., nr. 21, 1971, p. 563.

[77] Brar, S. S. şi Gustafson, P. F. Trans. Amer. Nucl. Soc., **12**, nr. 2, 1969, p. 485.

[78] Moyers, J. L., Zoller, W. H., Duce, R. A. şi Hoffman, G. L. Environ. Sci. Technol., **6**, 1972, p. 68, după Nucl. Sci. Abstr., **26**, nr. 11559, 1972.

[79] Bando, S. şi Imahashi, T. Japan Anal. **20**, 1971, p. 49.

[80] Goeij, J. J. M., Hartman, J. P. W. şi Das, H. A. A/CONF 49R19, după Nucl. Sci. Abstr., **25**, nr. 51403, 1971.

[81] Engelmann, R. J., Hagen, O. J. şi Haller W. A. Raport BNWL **36** nr. 1, 1965.

82. Dingle A. N. şi Gatz D. F. COO—140715, 1967.

[83] Nelson, A., Dingle, A. N., Gatz., D. F. şi Winchester, J. W. J. Appl. Met., **8**, 1969, p. 236

[84] Gordon, C. M. şi Larson, R. E. J. Geophys. Res. **69**, 1964, p. 2881

[85] Nakasa, H. şi Ohno, H. *Tadioisotopes Tracers in Industry and Geophysics*, IAEA, Viena, 1967, p. 239.

[86] Manowitz, B., Baldwin, R. D., Cohen, L. A., Forrest, J., Newman, L., Smith, M. E., Steinberg, M. şi Tucker, W. D. *Brookhaven National Laboratory*, Report BNL — 50206 (T — 553), 1969.

[87] Manowitz, B., Smith, M., Newman, L., Steinberg, M., Tucker, W., Forrest, J. şi Cohen, L. *Nuclear Techniques in Environmental Pollution* (Proc. Symposium Salzburg, 26—30 oct. 1970), IAEA, Viena, 1971, p. 223.

[88] Urone, P., Lutsep, H., Noyes C. M. şi Parcher, J. F. Environment. Sci. Technol., **2**, 1968. p. 611.

[89] Willis, C. P., Olson, D. G. şi Sill, C. W. Anal. Chem., **42**, 1970, p. 124.

[90] Whisman, M. L. şi Dimitriades, B. *Radiotracer Procedures for Application to Mechanistic Studies in Air Pollution Research.* United States Bureau of Mines. Report of Investigations Nr. 7304 (October 1969).

[91] Nicksic, S. W., Harkins, J. şi Fries, B. A. J. Air Pollution Control Assoc., **14**, 1964, p. 159; **14**, 1964, p. 224

[92] Haller, W. A. Raport BNWL nr. 481, 482

[93] Nielson, J. M. şi Wogan, N. A. *Nuclear Techniques in Environmental Pollution* (Proc. Symposium, Salzburg, 26 — 30 oct., 1970), IAEA, Viena, 1971, p. 264.

[94] Haines, G. F. şi Hemeon, C. L. J. Air Pollution Assoc., **7**, 262, 1958.

[95] Rummerfield, P. S., Cholak, J. şi Kereiakes, J. J. Amer. Ind. Hyg. Assoc. **28**, 1967, p. 366.

[96] Tarras, S. şi Pirtle, O. L. Trans. Amer. Nucl. Sci., **5**, 1962, p. 280.

[97] Gabay, J. J. şi Sax, N. J. Environmental Research, **2**, 1968, p. 72.

[98] Barry, P. J. *Nuclear Techniques in Environmental, Pollution*, IAEA, Viena, 1971, p. 253.

[99] Dahl, J. B., Skinnes, E. şi Thomassen, J. idem, p. 283.

[100] Wilkniss, P. E. şi Bressan, D. J. idem p. 306.

D. MARCUS, GETA SOLOMON

ANALIZA ZGURELOR ALCALINE DE ALUMINIU

Din instalaţiile de aluminiu secundar rezultă [1] volume mari de zgure alcaline a căror depozitare implică numeroase complicaţii, datorită posibilităţii de antrenare cu apa precipitaţiilor atmosferice a componentelor solubile prezente.

Prelucrarea acestor zgure se înscrie în efortul general de valorificare a deşeurilor industriale, în literatură găsindu-se numai o singură indicaţie în acest sens [2]. Cunoaşterea constituenţilor acestor zgure reprezintă primul pas pentru cercetarea valorificării lor.

Deoarece materialele care se prelucrează industrial prezintă o mare diversitate, compoziţia zgurelor rezultate din instalaţia de aluminiu secundar trebuie stabilită cu multă atenţie. Zgura trimisă la depozitare se prezintă sub formă de bulgări de culoare brun-cenuşie, cu dimensiuni de 5—15 cm, foarte neomogeni, în zgură fiind incluse particule mari cu aspect metalic (şpan, topituri etc.).

Partea experimentală

Datorită neomogenităţii materialului, s-a recoltat o probă reprezentativă, care s-a concasat pînă la 2 cm; prin metoda sferturilor s-a pregătit o probă-medie de 1 kg, care s-a măcinat în moara cu bile de fier. Aplicînd din nou metoda sferturilor s-a obţinut proba care a fost supusă analizei.

Pentru determinarea *solubilului în apă*, s-au dizolvat complet, la cald, sărurile solubile. Componentele solubile reprezintă 57,72% din greutatea probei analizate. Prin aducerea soluţiei la sec se obţine o masă de cristale albe, a căror analiză spectrală (tabela 1) indică existenţa unor săruri de sodiu şi de potasiu, cu un conţinut redus de impurităţi. Conţinutul de SO_4^{-2} în filtrat este de 0,16% (raportat la greutatea probei analizate). Determinările prin analiză chimică a componentelor principale în soluţie (tabela 2) arată că sărurile solubile din zgurele alcaline de aluminiu sînt clorurile de sodiu şi de potasiu.

Tabela 1

ELEMENTELE DETERMINATE SPECTRAL ÎN CRISTALELE DE SĂRURI SOLUBILIZATE ÎN APĂ DIN ZGURĂ (CRISTALE SEPARATE DIN FILTRAT)

Elemente de bază: Na K								
Elemente secundare	Al	Ca	Sr	Mg	Si	Mo	Fe	Cu
%	10^{-1}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}

Tabela 2

DETERMINĂRILE PRIN ANALIZĂ CHIMICĂ A COMPONENTELOR ÎN SOLUŢIA ÎN CARE S-AU SOLUBILIZAT SĂRURILE DIN ZGURĂ*

Conţinut	Cl	Na	K	NaCl	KCl
% **	31,85	13,37	12,34	34,0	23,54

* Solubilul reprezintă 57,72% din greutatea materialului
** Valorile sînt raportate la greutatea probei luată în lucru

Insolubilul în apă, uscat la greutate constantă după dizolvarea clorurilor alcaline, prezintă o granulaţie într-un domeniu larg. Deşi proba a fost măcinată cît mai bine, se pot constata particule mai mari, cu aspect metalic, alături de particule fine. Deoarece analiza chimică a unui astfel de material neomogen este dificilă, aceasta s-a efectuat numai după o separare pe fracţiuni granulometrice. S-a analizat fiecare fracţiune în parte şi s-a raportat la greutatea procentuală a acesteia în material (astfel s-au evitat erorile datorită impedimentului recoltării unor probe reproductibile dintr-un material neomogen).

S-au separat pe site sub curent de apă patru fracţiuni granulometrice (tabela 3). Nu s-au putut separa fracţiuni sub 60 μ, întrucît s-a constatat că materialul aderă pe sita de 10 000 ochiuri/cm².

Tabela 3

CONŢINUTUL PROCENTUAL AL FRACŢIUNILOR GRANULOMETRICE ÎN REZIDUUL INSOLUBIL DIN ZGURĂ

Fracţiunea, mm	peste 1	0,2–1	0,1–0,2	sub 0,1
%	5,65	39,90	10,93	43,52

Fracţiunea cu granulaţia mai mare şi cu aspect metalic este solubilă în HCl concentrat. La analiza soluţiei clorhidrice s-a constatat prezenţa unei cantităţi mari de aluminiu, alături de cantităţi reduse de fier şi de zinc (tabela 4).

Tabela 4

CONŢINUTURILE DE ELEMENTE MAJORE ÎN FRACŢIUNEA CU GRANULAŢIE MAI MARE (CU ASPECT METALIC) DIN ZGURĂ

Element	Al	Fe	Zn	Cu	Mg	SiO_2
%*	83,49	4,85	5,20	1,18	1,30	2,90

* Valorile sînt raportate la greutatea acestei fracţiuni.

Elementele prezente în fracţiunile fine au fost determinate pe cale spectrală (tabela 5).

(sub 0,1 μ), imperfecte. De asemenea, sînt prezente faze defectuos formate, neidentificate pe cale roentgenografică.

Analiza chimică a fracţiunilor granulometrice arată o diferenţiere a conţinuturilor de elemente majore (tabela 7). Astfel, se constată că la fracţiunile mai fine conţinutul de Al creşte uşor, paralel cu conţinutul de Fe, iar raportul Al : Fe scade. De asemenea, la fracţiunile mai fine se remarcă o ridicare neînsemnată a procentului de silice, comparativ cu fracţiunile constituite din particule mai mari.

Tabela 7

CONŢINUTURILE DE ELEMENTE PRINCIPALE DIN FRACŢIUNILE FINE DIN ZGURĂ

Fracţiune mm	Conţinut, %*					
	Al	Fe	Zn	Cu	Mg	SiO_2
0,2–1	25,7	5,31	1,80	0,78	1,66	4,10
0,1–0,2	5,2	2,72	0,45	0,12	0,51	1,7
sub 0,1	28,4	7,66	1,79	0,65	1,46	5,14

Procentele sînt raportate la greutatea insolubilului din zgura de aluminu. Suma conţinuturilor determinate pe fracţiuni diferă foarte puţin de greutatea procentuală a fracţiunii respective, rezultatele caracterizîndu-se printr-o bună concordanţă.

Din datele prezentate în tabelă s-a calculat conţinutul elementelor principale în insolubilul în apă din zgurele alcaline de aluminiu (tabela 8).

Tabela 5

DETERMINĂRILE PRIN SPECTRE DE EMISIE A ELEMENTELOR PREZENTE ÎN FRACŢIUNILE FINE DIN ZGURĂ

Elemente de bază: Al, Fe											
Elemente secundare	Mg	Zn	Cu	Cr	Ca	Mg	Pb	Ni	Ba	Sn	Sb
%	p	p	p	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}

Analiza prin difracţie cu raze X a fracţiunilor fine indică mai multe faze cristaline (tabela 6), care sînt constituite din cristale mici

Tabela 6

FAZELE DETERMINATE ROENTGENOGRAFIC ÎN FRACŢIUNILE FINE DIN ZGURĂ

Faza	$\theta - Al_2O_3$	Al	Aliaj Fe–Al	Fe	$NaAlCl_4$
%	20–30	25–30	10–15	3–5	5–10

Datele obţinute prin analiză concordă bine şi permit o interpretare corespunzătoare a rezultatelor.

Tabela 8

ANALIZA INSOLUBILULUI DIN ZGURĂ (CALCULAT)

Conţinut	Al	Fe	Zn	Cu	Mg	SiO_2
%	63,49	15,92	4,20	1,61	3,40	11,09

Analiza chimică a componentelor din zgură

1. Săruri solubile

a. *Determinarea cloruluis*-a făcut după metoda clasică de dozare a clorurilor prin titrare, în prezenţa cromatului alcalin drept indicator [3]. Pentru titrare s-a luat o cotă de soluţie cu maximum 50 mg Cl^-.

b. *Determinarea metalelor alcaline* din soluţia de săruri dizolvate s-a făcut prin flamfotometrie [4].

2. Reziduul insolubil

a. *Determinarea silicei* s-a executat prin topirea probei cu amestec de carbonaţi alcalini şi insolubilizare cu HCl [3].

b. *Determinarea metalelor; aducerea în soluţie.* Silicea a fost îndepărtată prin încălzire cu H_2SO_4 şi HF pînă la sec. După topire cu pirosulfat de potasiu, reziduul a fost adus în soluţie, acidulîndu-se cu HCl.

Determinarea aluminiului s-a realizat după complexarea metalelor existente [5] cu complexon III şi retitrarea excesului de complexon. Al a fost apoi legat sub formă de fluorură, iar complexonul echivalent eliberat a fost retitrat cu acetat de zinc, în prezenţă de xilenolorange (virare de la galben la roşu).

Determinarea fierului s-a făcut prin titrare selectivă [3, 6] cu complexon III, la cald, (60—70°C) şi la *p*H coborît [1—2], în prezenţă de acid sulfosalicilic (virare de la violet la galben-slab verzui).

Determinarea magneziului s-a executat după precipitarea sesquoxizilor cu amoniac (*p*H 8) şi extracţia Cu şi Zn cu cupral în cloroform (*p*H 10), în prezenţa soluţiei-tampon ($NH_4Cl + NH_4OH$) [7]. Titrarea Mg s-a efectuat cu complexon III în prezenţă de eriocrom T (virare de la violet la albastru).

Determinarea cuprului şi a zincului s-a făcut pe cale polarografică [3]. La soluţia clorhidrică tratată cu HNO_3 şi HCl şi adusă la sec, reluată cu HCl de două ori, s-au adăugat NH_4OH, NH_4Cl, Na_2SO_3 şi gelatină. După filtrare s-au ridicat curbele pentru Cu între 0,1 şi 0,5 V, iar pentru Zn între 0,9 şi 1,4 V.

Concluzii

Tehnica de lucru adoptată pentru analiza zgurelor de aluminiu a permis stabilirea constituenţilor acestor zgure, asupra cărora datele de literatură sînt cu totul insuficiente. Sărurile solubile sînt clorurile de sodiu şi de potasiu, în raportul NaCl : KCl = 1,45. recuperarea acestora din soluţii ar permite obţinerea unui amestec de săruri alcaline, care poate fi utilizat chiar în tehnologia aluminiului secundar.

Reziduul insolubil în apă reprezintă un material bogat în aluminiu, care se găseşte sub formă de metal (granule de topitură înglobate în zgură şi şpan), oxid şi aliaj Fe—Al, o mică cantitate de aluminiu fiind sub formă de alţi compuşi. Acest „reziduu" constituie un material preţios pentru valorificarea aluminiului conţinut prin alegerea unor prelucrări chimice adecvate. După extragerea aluminiului va rămîne un concentrat bogat în metale neferoase — Zn, Cu — a căror recuperare prezintă un deosebit interes.

În tehnologia aluminiului secundar, prelucrarea termică nu a dus la formarea în totalitate a unor faze bine definite în zgură (neatingîndu-se echilibrul pentru unele faze sau transformările în fazele cele mai stabile), deoarece procesul nu are loc la o temperatură foarte ridicată.

Datele obţinute prin analiza zgurelor de aluminiu alcaline justifică cercetarea căilor de valorificare integrală a acestor deşeuri, aplicîndu-se procedee de prelucrări avantajoase economic.

BIBLIOGRAFIE

[1] Filip, I. l. a. *Metalurgia aluminiului*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 214.

[2] Schneider, K. *Prelucrarea deşeurilor de aluminiu*, Springer, 1961, p. 232.

[3] Liteanu, C. *Chimie analitică cantitativă*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1959, p. 424, 538.

[4] Lealikov, I. *Metode fizico-chimice de analiză*, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966, p. 178.

[5] Kolthoff, M. şi Elving, P. *Tratat de chimie analitică* II, 4, Inter. Publ. New York, 1966, p. 404.

[6] Pribil, R. *Complexonii în chimia analitică*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1961, p. 142, 174, 254.

[7] Popa, Gr. şi Moldoveanu, S. *Analiza chimică cantitativă cu compuşi organici*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969, p. 69.

DOZAREA URMELOR DE SUBSTANȚE TENSIOACTIVE

II. TENSIDE NEIONICE

CORNELIA BEJAN și EUGENIA TUDORIU

Dozarea tensidelor neionice, de tipul produșilor polietoxilați, se bazează în principiu pe o reacție de complexare a grupărilor oxietilenice cu un reactiv convenabil ales, conducînd de cele mai multe ori la complecși insolubili în apă. Complexul rezultat poate fi determinat apoi printr-o metodă gravimetrică, volumetrică sau, cînd acesta este solubil într-un solvent organic, colorimetrică. În afara metodelor chimice propriuzise, există și numeroase metode instrumentale pentru dozarea tensidelor neionice, dintre care mai importante sînt cele bazate pe spectroscopie moleculară de absorbție (în ultraviolet sau infraroșu), spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară, difracție de raze X, ca și metode de separare bazate pe schimbători de ioni, cromatografice, (pe hîrtie, în strat subțire, pe coloană cromatrografie de gaz) etc.

Toate aceste metode sînt prezentate pe larg de N a d a u S i g g i a și W a s z e c i a k [1] și sînt aplicabile și detergenților anionici.

În acest articol sînt prezentate unele dintre metodele cele mai utilizate în dozarea tensidelor neionice.

Cele mai multe din procedeele gravimetrice se bazează pe formarea complecșilor greu solubili de tenside neionice și un heteropoliacid ca acidul fosfomolibdenic, silicotungstenic [2], fosfotungstenic [3] sau ferocianic [4] în prezența unui cation greu, ca Ba^{2+} sau Zn^{2+}. Nu se cunoaște cu precizie mecanismul după care acești reactivi formează complecși cu derivații polietoxilați [1]. Din informațiile obținute privitoare la structura lor, unii cercetători [3] au propus următoarea reacție de precipitare în cazul complexului cu acidul fosfotungstenic:

$$RO-(CH_2-CH_2-O)_x-RCH_2OH + \\ + H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \rightarrow \\ \rightarrow [RO-(CH_2-CH_2-O)_x R \cdot CH_2OH]_3 \\ (PO_4\,12WO_3)_x \cdot 1/2\ Ba$$

Precipitatul supus calcinării la 650—700°C trece în produsul:

$$3\ BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24\ WO_3$$

Metoda, utilizînd acidul fosfomolibdenic, se pretează și la dozări colorimetrice ale molibdenului, prin reducerea lui din complex la albastru de molibden, după cum au arătat W u r t z - s c h m i t t [5], S t e v e n s o n [6] și O l i v e r și P r e s t o n [7].

Tot în categoria dozărilor gravimetrice intră și dozarea indicată de A l e s s a n d r o [8], bazată pe precipitarea agentului tensioactiv polietoxilat cu reactivul Dragendorff — $K[BiI_4]$. Partea finală a dozării este însă volumetrică, deoarece după separarea precipitatului obținut excesul de $K[BiI_4]$ este dozat complexonemetric (etilendiamină-tetraacetat).

Asemănătoare sînt și alte metode volumetrice dintre care amintim o variantă a metodei inițiate de B o e y e r și W i l l i g e r [9] și perfecționată de S c h o e n f e l d t [4], în care derivatul polietoxilat este precipitat cu un exces de ferocianură de potasiu. După separarea și spălarea precipitatului, excesul de ion ferocianic din filtrat este titrat cu sulfat de zinc în prezență de difenilamină, virajul fiind de la verzui la albastru-violet.

C o p p i n i și C a m e r o n i [10] utilizează aceeași metodă pentru derivați polietoxilați de greutate moleculară mare, excesul de ioni ferocianură fiind determinat colorimetric prin reacție cu clorura ferică.

O metodă volumetrică introdusă recent de U n o și M i y a j i m o [11], care folosește tetrafenilboratul ca reactiv de titrare și roșul de Congo ca indicator, este larg utilizată astăzi pentru dozarea derivaților alchilici și alchilarilici ai polioxietilenei.

Variante ale acestei metode au fost propuse de S c h e r [12] pentru dozarea derivaților neionici în amestec de detergenți anionici, și de M a r o s și colab. [13].

K a r a b i n o s [14] propune o metodă de titrare cu fenol a derivaților polietoxilici, care servește în același timp și la determinarea numă-

rului de resturi oxietilenice şi deci a lungimii lanţului polietoxilat.

O modificare introdusă de Greenwald şi colab. [15] fac acest procedeu apt pentru determinarea caracterului hidrofil-liofil al detergenţilor şi al uleiurilor, precum şi a capacităţii de solubilizare în apă, în varianta propusă de Weeks şi colab. [16].

Dintre dozările colorimetrice cea mai utilizată este metoda de complexare a derivatului polietoxilat cu cobaltotiocianatul de amoniu propusă de Van der Hoeve [17]. Această metodă a fost perfecţionată apoi de acelaşi autor [18], precum şi de alţii [11, 19 — 22], în scopul lărgirii domeniului de aplicabilitate în microdeterminări, separări fracţionate de produşi polietoxilaţi etc.

Crabb şi Persinger [23], care au utilizat această metodă pentru dozarea urmelor de derivaţi polietoxilaţi, propun următoarea structură a complexului ionului cobaltotiocianat cu derivatul polietoxilat:

$$[Co\,(R-O-CH_2-CH_2-O)_n6H]^{2+}$$

$$[Co\,(SCN)_4]^{2-}$$

În complex, cinci poziţii de coordinaţie ale cobaltului sînt ocupate de oxigenul lanţului polioxietilenic, iar a şasea de hidroxilul terminal. Structura propusă necesită deci ca derivatul polietoxilat să posede cel puţin şase resturi de oxid de etilenă, pentru ca reacţia de complexare să poată avea loc.

În literatura de specialitate mai sînt citate unele metode colorimetrice specifice unui anumit derivat polietoxilat. Aşa este metoda lui Gatewood [24], pentru dozarea detergenţilor de tip SPAN — aducţi ai sorbitolului cu acid gras, sau cea a lui Stewart [25] pentru derivaţii polioxietilenici de tip nonil.

Partea experimentală

În lucrarea de faţă autorii şi-au propus să utilizeze reactivul cobaltotiocianatul de amoniu în scopul separării unor produse polietoxilate aflate în amestec. Pornind de la observaţia lui Brown şi Hayes [19], care au dozat o largă gamă de produse polietoxilate prin această metodă, este de aşteptat ca reacţia de complexare cu cobaltotiocianat, urmată de extracţia într-un solvent convenabil ales, să se producă mai bine cu derivaţi polietoxilaţi cu greutatea moleculară mai mare. Autorii au încercat să aplice această metodă la separarea unui amestec de doi detergenţi polietoxilaţi sintetizaţi de Combinatul Petrochimic Brazi.

Este vorba de amestecul produsului *A* de adiţie a alcoolului oleic cu 18 molecule de oxid de etilenă (greutate moleculară circa 1 060) şi produsului *C*, de adiţie a monoetilglicolului cu 34 de moli de oxid de etilenă (greutate moleculară circa 1 558).

Conform celor arătate de Brown şi Hayes ar fi fost de aşteptat ca produsul *C* cu greutate moleculară mai mare să complexeze mai uşor cu cobaltotiocianatul de amoniu decît produsul *A*.

Încercările de complexare a acestor produşi în soluţii de *p*H — 7 au condus la concluzia că produsul *C* nu complexează deloc, nici chiar în urma extragerii lui în solvent organic. Dimpotrivă produsul *A*, deşi are o greutate moleculară mai mică, complexează total la *p*H — 7 ionul cobaltotiocianic, iar complexul format, de culoare albastră-azurie, se extrage cu uşurinţă în cloroform.

Explicaţia acestei comportări constă în faptul că hotărîtoare pentru complexare este nu atît greutatea moleculară mare, ci prezenţa în molecula derivatului polietoxilat a unui radical alchilic mare, cum este de exemplu cel de alcool oleic:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2-.$$

Pentru dozarea produsului *A* în amestec cu *C* se diluează amestecul pînă la un conţinut de circa 1—5 mg produs *A*/ml.

Din această soluţie se iau cu o pipetă 5 ml, introducîndu-le într-o pîlnie de separare de 50 ml. Se adaugă 3 ml soluţie cobaltotiocianat (obţinut prin dizolvarea a 24 g $CoCl_2 . 6H_2O$ şi 35 g NH_4SCN în 100 ml apă distilată) şi 5 ml cloroform. Se agită puternic conţinutul pîlniei pentru a avea loc reacţia de complexare a produsului *A* şi separarea complexului format de produsul *C* necomplexat. Se separă stratul cloroformic inferior, colorat de complex în albastru-azuriu, într-un balon cotat de 25 ml, curat şi uscat. Soluţia apoasă, care este colorată în violet şi a rămas în pîlnie, se reextrage de două-trei ori cu porţiuni de 5 ml cloroform. Toate soluţiile cloroformice separate se aduc în acelaşi balon cotat de 25 ml. Se completează la semn cu cloroform şi după omogenizare se colorimetrează o porţiune într-un spectrofotometru la lungime de undă de 620 nm sau într-un colorimetru cu filtru orange. Colorimetrarea soluţiei de analizat se face faţă de o probă martor obţinută prin prelucrarea în aceleaşi condiţii ca şi proba de analizat a unei soluţii ce conţine numai produsul *C*.

În prealabil se construieşte o curbă de calibrare pentru dependenţa extincţiei de concentraţie, folosind soluţii de produs *A* pur, în concentraţii cunoscute, prelucrate în mod analog probei de analizat.

Din concentraţia produsului *A* corespunzătoare extincţiei găsite se calculează conţinutul procentual a produsului *A* existent în amestecul de produse *A* şi *C*.

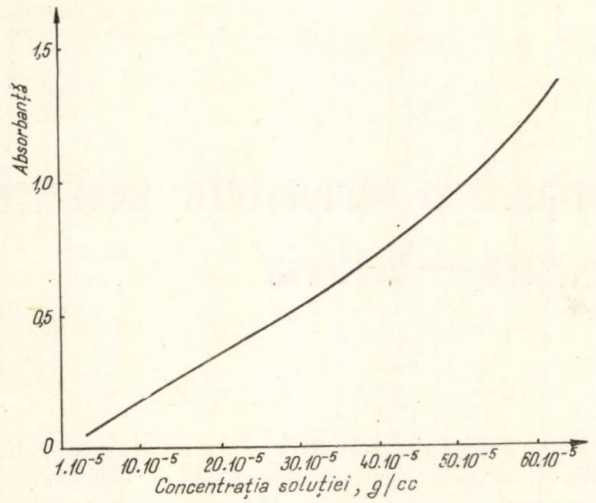


Fig. 1. Curbele dependenței absorbției de lungimea de undă:

1 — proba martor; *2* — soluția complexului produsului *A* cu cobaltotiocianat de concentrație 1.10^{-5} g/cm³; *3* — idem ca la 2 pentru concentrație 2.10^{-5}; *4* — idem ca la 2 pentru soluția 3.10^{-4}; *5* — idem ca la 2 pentru concentrația 4.10^{-4}; *6* — idem ca la 2 pentru soluția $6.4.10^{-4}$.

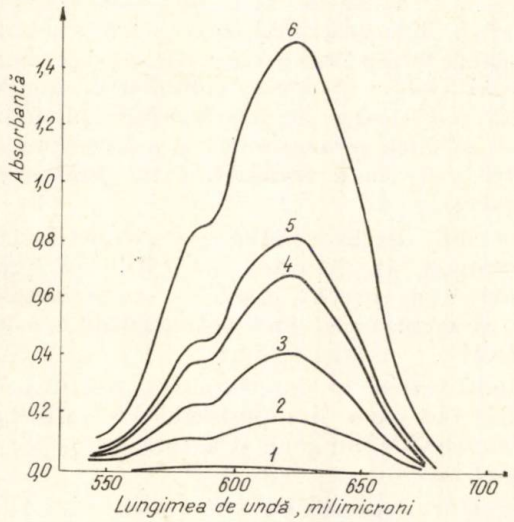


Fig. 2. Curba dependenței absorbției de concentrația soluției

În figura 1 este redat graficul dependenței extincției de lungimea de undă a luminii absorbite de soluția complexului produsului *A* obținute într-un spectrofotometru SP—Unicam 800.

Maximul de absorbție a complexului ionului tetratiocianat de cobalt cu produsul *A* este situat la lungimea de undă de 620 nm. Proba-martor nu absoarbe la aceeași lungime de undă (curba 1 din fig. 1).

În limitele de concentrații cuprinse între 1.10^{-5}—1.10^{-4} g/cm³ absorbția luminii de către complexul format de produsul polietoxilat *A* cu ionul tetratiocianatul de cobalt corespunde legii Lambert-Beer, după cum se poate vedea din graficul din figura 2 reprezentînd dependența concentrației de extincție.

Concluzii

Metoda de dozare propusă în prezentul articol pentru produsul *A* — derivatul de adiție a oxidului de etilenă la alcool oleic — este prima încercare de separare și de dozare a unei tenside neionice produsă la noi în țară la Combinatul petrochimic-Brazi și utilizată pe scară largă ca detergent, dezemulsionant și auxiliar textil sau petrolier.

De asemenea, metoda propusă scoate în evidență influența radicalului alchilic asupra posibilităților de complexare a derivatului polietoxilat cu reactivul cobaltotiocianat.

BIBLIOGRAFIE

[1] Schick, M. I. Nonionic surfactants — Ed. E. Arnold Publ. London 1967. Secțiunea III p. 825—919.

[2] Shaffer, C. B. și Critchfield, F. H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **19**, 1947, p. 32.

[3] * * * Fette, Seifen-Austrichsmittel, nr. 61, 1959, p. 930.

[4] Schoenfeldt, N., J. Amer. Oil Chemists' Soc. nr. 32, 1955, p. 77.

[5] Wurtzschmitt, B., Z. analyt. Chem. nr. 130, 1950, p. 105.

[7] Stevenson, D. G., Analyst, nr. 79, 1954, p. 504.

[7] Oliver, J. I. și Preston, C., Nature, nr. 164, 1944, p. 242.

[8] Alessandro, A. În: Bull. Chim. Farm. nr. 101, 1962, p. 948

[9] Boeyer, A. F. și Villiger, V., Chem. Ber. nr. 34, 1901, p. 2679.

[10] Coppini, D. și Comeroni, R., Bull. Chim. Farm. (Milano) nr. 92, 1953, p. 363.

[11] Uno, T. și Miyajeina, K., Chem. Pharm. Bull. — Tokyo nr. 11, 1963, p. 75.

[12] Seher, A., Fette, Seifen, Austrichmittel nr. 63, 1961, p. 617.

[13] Maroș., L., Perl, I., și Szacas, M., Ann. Univ. Sci. Budapest, Rolando Eotvos. Nominatae nr. 7, 1965, p. 37; Chem. abstr. nr. 65, 80008 h (1966).

[14] Karabinos, J. V. Soap Chem. Specialties, nr. 31, 1955, p. 50.

[15] Greenwald, H. L., Brown, G. L. și Fine man, N. M., Analyt. Chem. nr. 28, 1956, p. 1693

[16] Weeks, L. E., Lewis, J. T. și Ginn, M. F. J. Amer Oil Chemists' Soc. nr. 35, 1958, p. 149.

[17] Van der Hoeve, J. A., Rec. Trav. Chim. Pays — Bas, nr. 67, 1948, p. 649.

[18] Gnamn și Van der Hoeve, J. A. Rec. Trev. Chim. nr. 67, 1948 p. 649.

[19] Brown, E. G. și Hayes, T. J., Analyst, nr. 80, 1955, p. 755.

[20] Macs Allister, R. V. și Lisk, R. T., Analyt. Chem. nr. 23, 1951, p. 609

[21] Morgan, D. J. Analyst nr. 87, 1962, p. 233.

[22] Webere, J. R, Degner, E. T. și Bahjat, K., Analyt. Chem nr. 36, 1964, p. 678.

[23] Crabb, N. T. și Persinger, H. E., J. Amer. Oil Chemists'. Soc. nr. 41, 1964, p. 752.

[24] Gratewood, L. J. și Graham, H. D., J. Am. Pharm. Sci. nr. 49, 1960, p. 678; ibid Analyt: Chem. 33, 1961, p. 1393.

[25] Sewart, R. G., Analyst nr. 88, 1963, p. 468.

Studiu spectrofotometric asupra formării și comportării analitice a bromtalatului de albastru — Victoria

ANA ȘERBĂNESCU*

Taliul a fost descoperit în anul 1862, stabilindu-i-se natura metalică, greutatea atomică și asemănarea compușilor săi cu ai Pb, Ag, Au, Sb și ai metalelor alcaline. Se dizolvă ușor HNO_3 și în H_2SO_4, mai greu în HCl. Are o temperatură de topire de 303°C. Se găsește în medie în scoarța pămîntului în proporție de $6.10^{-5}\%$ în greutate; este astfel un element rar.

Se află ca ados în diferite minerale și produși industriali, iar în cantități mai mari sau mai mici în cenușa rezultată la arderea piritelor și a blendelor, de unde se și obține.

În economia națională și-a găsit aplicații abia prin anul 1932, ca otravă pentru distrugerea rozătoarelor. Poate fi introdus în compoziția unor aliaje importante; le mărește duritatea și rezistența la coroziune. Se folosește în aliajele pentru rulmenți și la alte aliaje antifricționabile, alături de Pb, Cu, Sn, Sb. Unele aliaje ce conțin se caracterizează prin temperatura de topire relativ joasă. Servește la acoperirea electrolitică a fierului, oțelului, a alamei și a altor aliaje.

Oxidul de taliu poate fi utilizat drept catalizator la sinteza NH_3, la clorurarea hidrocarburilor, la reducerea nitrobenzenului cu H_2, la oxidarea vaporilor de anilină.

Carbonatul, bromura și iodura de Tl (I) servesc la obținerea lentilelor optice, cu capacitate mare de refracție.

Sulfura de taliu (parțial oxidată) se folosește la pregătirea elementelor fotosensibile.

Unele săruri de taliu (I) se întrebuințează ca reactivi în chimia analitică, în microcristaloscopie; de exemplu, în titrimetrie $TlCl_3$, se folosește ca indicator în metodele de neutralizare; de asemenea ca izotopi radioactivi în studii de chimie analitică.

Astfel, taliul se aplică tot mai mult în diferite ramuri ale economiei naționale și ale științei.

* Institutul de petrol, gaze și geologie — București.

Complecșii de tipul $R/TlX_4/$, în care X = Cl, Br, I, servesc pentru determinări calitative și cantitative ale taliului; acești complecși sînt slab solubili în fază apoasă dar, spre deosebire de colorantul organic (R), complexul este solubil în benzen, touluen sau în amestec de solvenți în benzen, toluen sau în amestec de solvenți organici. Sărurile de Tl(I) nu dau complecși $R/TlX_4/$; de aceea taliul se oxidează în prealabil cu apă de brom, apă oxigenată sau apă regală.

Ionul Tl(III) formează combinații complexe. stabile, cu o serie de liganzi organici, prezentînd o sarcină, o rază ionică și o structură electronică ceea ce îl transformă în generator de complecși.

Pornind de la studiul grupărilor analitice funcționale, în lucrarea de față s-a propus găsirea unui reactiv care, pe lîngă sensibilitate, să asigure și o mare selectivitate a reacției cu Tl(III).

Identificarea și determinarea cantitativă a taliului fac parte din problema de valorificare a minereurilor indigene și a concentratelor metalelor rare.

Cercetări anterioare au arătat că Tl(III) reacționează în special cu acei reactivi organici care conțin în moleculă auxocromi bazici de tipul $= N + R_2$ fixați pe structură de coloranți cu nucleu trifenilmetanic: metil violet, verde malachit, verde briliant, cristal violet [1—8] sau pe structură de coloranți cu nucleu xantenic-rodamine [9].

În lucrarea prezentă s-a studiat combinația ionului complex tebrabromtalatul ($TlBr_4$) cu albastru-Victoria ($C_{33}H_{32}N_3Cl$), colorant bazic arilmetanic din clasa triaminodifenilnaftilmetanului; combinația se formează în mediu de HBr și este practic nedisociată, putînd însă fi extrasă în solvenți organici, pe care îi colorează în albastru.

Reactivul albastru-Victoria se comportă favorabil din punctul de vedere al selectivității, prezentînd interferențe mai reduse decît cu ceilalți reactivi organici [1—9], considerați a fi unii dintre cei mai buni reactivi pentru Tl(III).

Partea experimentală

Reactivi și aparatură. S-au preparat soluții-etalon bromhidrice din taliu metalic cu conținut de 100 și 50 μg Tl(III)/ml și, de, asemenea din reactivul albastru-Victoria, produs Serva, care conține două forme (B) și (R), diferite între ele numai printr-un radical periferic (C_6H_5— și C_2H_5—) care nu afectează esența reacției. S-a lucrat cu forma (B), soluție 0,04% în apă. Aciditatea mediului s-a realizat cu HBr de 40%, menținîndu-se între 2,58 și 3,4 N. În acest studiu spectrofotometric volumul fazelor (apoasă și organică) s-a păstrat constant de 10/10 ml și concentrația metalului de 10 μg Tl/10 ml extras. Măsurătorile s-au efectuat cu spectrofotometrul VSU—1 Zeiss Jena la 630 nm, soluțiile organice trecîndu-se în cuve de sticlă de 1 cm grosime de strat.

Modul de lucru. În pîlnii de separare de 50 ml se introduc soluțiile de Tl(III), cu titrul cunoscut, se adaugă 4 ml HBr 40%, 0,5 ml colorant 0,04% și apă pînă la volumul de 10 ml, apoi se amestecă bine. Probele astfel pregătite se extrag prin agitare timp de 2 min. cu cîte 10 ml solvent-benzen; după separarea fazelor, extractele organice se culeg în baloane și se fotometrează la 630 nm. Probele-martor se pregătesc identic, dar fără să se adauge soluția de taliu.

Studiul spectrofotometric al reacției cu albastru-Victoria

S-a studiat formarea și comportarea analitică a complexului bromtalatul de albastru-Victoria, extras în benzen.

Cele mai frecvente procese de extracție ale metalelor sînt procese chimice în decursul cărora se formează compuși complecși de solvați solubili în faza organică. Pentru a explica cît mai complet procesul schimbului de masă între cele două faze se recurge la legile echilibrelor chimice și ale cineticii reacțiilor chimice [10—12].

În studiul de față s-au determinat solventul care dă cea mai bună extracție, spectrele de absorbție electronică ale reactivului în apă și în benzen și ale complexului cu taliu extras în solventul organic, influența acidității soluției apoase asupra extracției, influența variației concentrației colorantului, stabilitatea compusului bromtalat de albastru-Victoria, raportul de combinare, absorbanța în funcție de cantitatea de taliu, absorbția molară și constanta de instabilitate.

Alegerea solventului. Absorbanța variază în funcție de natura extractantului; de aceea s-au cercetat mai mulți solvenți și amestecuri de solvenți: benzen, toluen, cloroform, benzen-monoclorbenzen, benzen-acetonă, benzen-ciclohexanonă, benzen-metiletilcetonă, benzen-acetil-acetonă, benzen-metilizobutil-cetonă. S-a observat că cel mai mare coeficient molar de absorbție îl dau extractele cu benzen, la care se adaugă metiletilcetona (2 + 1). Însă întrucît metiletilcetona extrage și o cantitate importantă de colorant, în toate experiențele s-a folosit numai benzenul singur, ca fiind cel mai favorabil solvent, pentru că prezintă o extractibilitate ridicată a bromtalatului de albastru-Victoria și, în schimb, extrage o cantitate mică de colorant liber.

Influența lungimii de undă asupra absorbției. Variația absorbției în funcție de lungimea de undă s-a cercetat atît asupra colorantului liber, cît și asupra produsului de reacție dintre anionul complex $TlBr_4^-$ și cationul colorantului albastru-Victoria. Rezultatele se văd în figura 1, care prezintă spectrele corespunzătoare de absorbție electronică; C_1 — spectrul colorantului în apă 4.10^{-6} g/ml, proba de referință fiind apa; C_2 — spectrul complexului de taliu extras în benzen, față de martor ca probă de referință; C_3 — spectrul aceluiași complex față de solvent —benzenul; C_4 — spectrul reactivului extras în benzen (spectrul martorului), față de benzen ca probă de referință.

Din studierea curbelor spectrale (fig. 1) se constată că reactivul, colorantul albastru-Victoria, folosit în apă, forma ionică (C_1), prezintă maximul său de absorbție la $\lambda = 610$ nm, iar cînd este folosit în soluție organică (martorul), forma moleculară (C_4), probă de referință în acest caz fiind benzenul (solventul pur), prezintă maximul de absorbție la 620 nm.

Măsurătorile asupra combinației complexe de taliu, executate atît față de solventul pur (C_3), cît și față de martor (C_2) ca probe de referință, prezintă același maxim de absorbție la 630 nm. Așadar se poate spune că maximul spectrelor de absorbție ale combinației complexe obținute este deplasat batocrom, spre lungimi de undă mai mari, față de maximul spectrelor

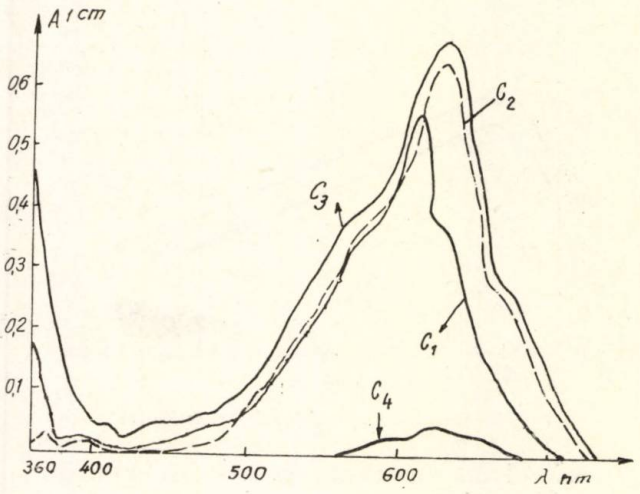


Fig. 1. Spectre de absorbție electronică:

C_1 — reactivul 4.10^{-6} g/ml apă; C_2 — complex Tl 10 μg/10 ml benzen, față de martor; C_3 — complex Tl 10 μg/10 ml benzen față de benzen; C_4 — reactivul (martor) față de benzen.

colorantului, deplasare pe care o atribuim formării unui complex cu transfer de sarcină de tipul $\tau-\pi$. Banda de absorbţie a complexului este asociată cu transferul unui electron de la donor la acceptor (EDA). Prin absor-

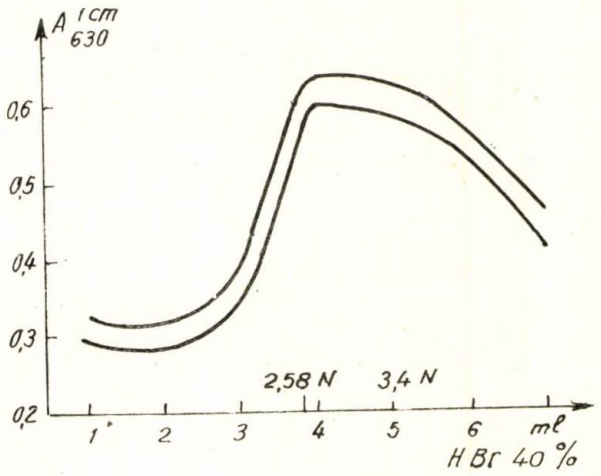


Fig. 2. Influenţa aciditǎţii.

birea energiei de transfer de sarcină (h ν_{TS}), respectiv prin iradierea complexului cu lungimea de undă corespunzătoare, se trece de la starea fundamentală, în care predomină forma neionică, la starea excitată, în care forma ionică este predominantă.

Influenţa aciditǎţii soluţiei apoase. Aciditatea mediului de reacţie influenţează formarea şi separarea combinaţiei complexe. Pentru studierea spectrofotometrică a reacţiei s-a folosit modul de lucru indicat, variindu-se aciditatea soluţiei cu HBr 40% de la 0,68 pînă la 4,76 N. Rezultatul măsurătorilor executate s-au trecut

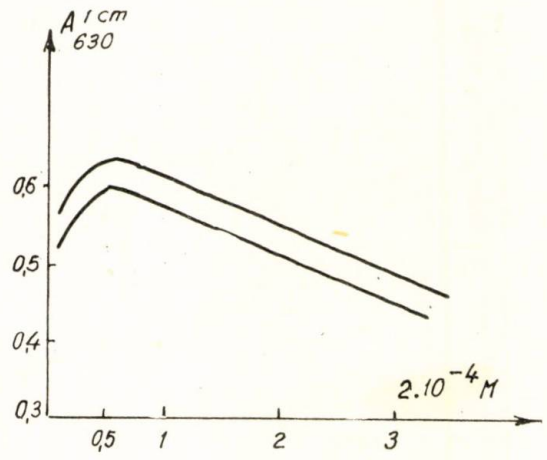


Fig. 3. Influenţa concentraţiei reactivului.

în graficul din figura 2. Se observă domeniul relativ larg de aciditate, de la 2,58 la 3,4 N, în care se poate folosi reacţia cu colorantul albastru-Victoria în condiţii optime. Lărgimea intervalului de aciditate, în limitele căruia complexul colorat rămîne stabil, este un criteriu analitic important. În experimentările următoare toate reacţiile s-au efectuat în mediu de HBr 2,72 N.

Influenţa concentraţiei reactivului. S-au studiat stabilitatea şi extractibilitatea complexului $RTlBr_4$, lucrîndu-se, ca şi în cazurile precedente, în condiţiile optime stabilite, variindu-se numai concentraţia reactivului (R) albastru-Victoria. S-au folosit cantităţi crescînde de la 0,25 la 3,5 ml soluţie apoasă 0,04% de reactiv. Absorbanţa probelor (fig. 3), măsurată la 630 nm (faţă de solventul pur—benzenul şi faţă de martor, ca probe de referinţă), prezintă o creştere mare pentru 0,5 ml soluţie colorant (1.10^{-4} M/1), apoi scade. Astfel, în condiţii optime determinările s-au executat folosind 4 ml HBr de 40% şi 0,5 ml colorant de 0,04% în soluţie apoasă (2,72 NHBr şi 1.10^{-4} M/1) albastru-Victoria).

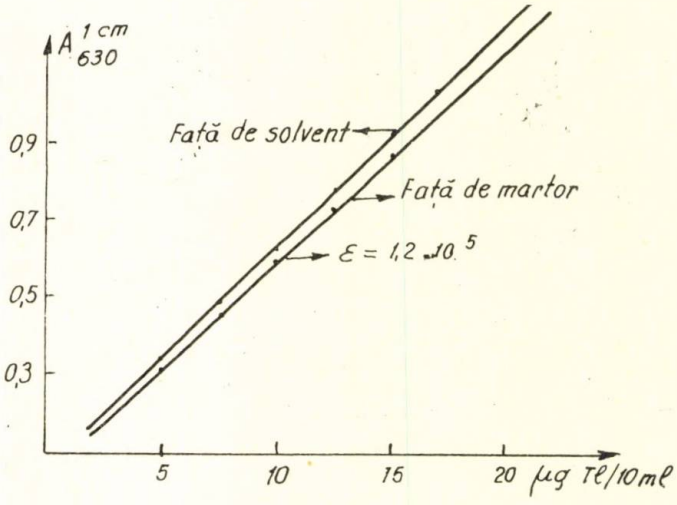


Fig. 4. Graficul de etalonare.

Graficul de etalonare. S-au cercetat probe cu conţinut de taliu, de la 3 la 20 μg Tl în 10 ml extras benzenic. Absorbanţa extractelor organice s-a măsurat la 630 nm şi creşte cu concentraţia de taliu, conform legii Lambert-Beer (fig. 4) pentru limitele menţionate; reacţia dovedeşte o mare sensibilitate pentru 0,3 la 2 μg Tl/ml. Intensitatea culorii complexului atinge imediat valoarea maximă şi este stabilă circa 24 h, în care timp nu se produc reacţii secundare.

Coeficientul molar de absorbţie al complexului bromtalatul de albastru-Victoria, extras în benzen şi pentru condiţiile optime stabilite, are o valoare mare, de $1{,}2.10^5$, ceea ce dovedeşte, de asemenea, sensibilitate ridicată a reacţiei cu colorantul folosit. Aşadar, albastru-Victoria dă un complex stabil şi o reacţie sensibilă, reproductibilă şi exactă cu Tl(III), care se poate astfel separa prin extracţie selec-

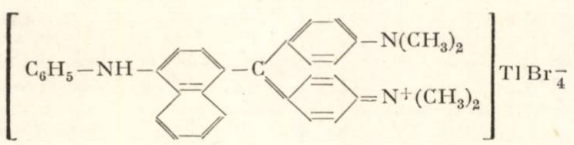
tivă de alte metale, datorită condiţiilor deosebite create.

Pe baza rezultatelor studiului spectrofotometric efectuat s-a instituit o nouă metodă analitică de determinare cantitativă a taliului, care poate fi aplicată la stabilirea microconţinutului de taliu din minereuri şi subproduse industriale.

Influenţa ionilor străini. Următoarele metale interferă în ordinea: Au, Ag, Hg, Sb, In şi Ga. Prin reducere şi extracţie selectivă aceste interferenţe se pot elimina.

Determinarea raportului de combinare. Interacţiunea dintre ionii de Tl(III) şi reactivul organic s-a studiat prin metoda seriilor izomolare. S-au folosit trei serii de soluţii izomolare (fig. 5): 1.10^{-5} M, 2.10^{-5} M şi 3.10^{-5}M.

Folosind modul de lucru indicat şi păstrînd constant volumul fazei apoase (10 ml) s-a aplicat metoda variaţiilor continue a lui Job [13]. S-au fotometrat extrasele obţinute, apoi s-au trasat curbele (fig. 5). Absorbanţa maximă corespunde raportului molar 1/1 al componenţilor combinaţiei formate. Metoda Job s-a fundamentat teoretic şi pentru asemenea sisteme bifazice [14]. Astfel s-a stabilit că un anion $TlBr_4^-$ — reacţionează cu un singur cation al colorantului. Compoziţia combinaţiei studiate rezultată în reacţia sa de formare, poate avea următoarea formulare ionogenă:



Datorită structurii parachinoidice, de rezonanţă, care poate apărea, complexul are o bună stabilitate.

Stabilitatea complecşilor metalici cu coloranţi de tipul triarilmetanic se poate explica pe baza structurilor electronice limită [15] şi prin folosirea diagramelor moleculare obţinute prin metoda orbitalilor moleculari [16]. Esenţială poate fi atît distribuirea densităţii electronice în colorantul liber, cît şi polarizarea învelişului electronic al colorantului.

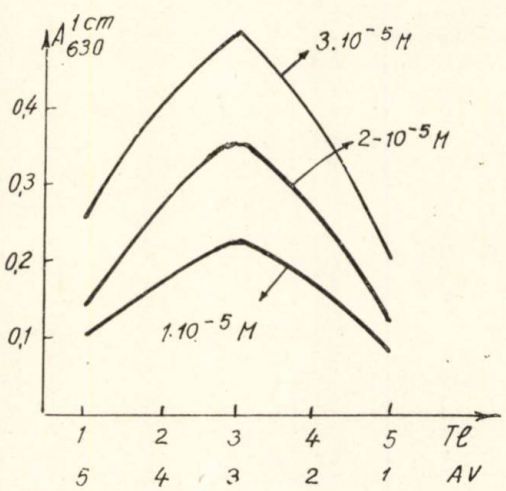


Fig. 5. Raportul de combinare.

Cercetarea structurii electronice a coloranţilor monoaminotrifenilmetan, verde malachit şi cristal violet [15, 16] a arătat că multe proprietăţi fizico-chimice ale moleculelor acestor coloranţi pot fi explicate ţinînd seama de comportarea electronilor π. Din distribuirea densităţii electronilor π în coloranţii menţionaţi s-au putut presupune cîteva forme de interacţiune care provoacă formarea complecşilor ionici: ion-ionică, ion-dipolică şi dipol-dipolică.

Forma principală de interacţiune a cationului colorantului cu anionul complex al metalului pare să fie interacţiunea dipol-dipolică. Este de menţionat faptul că din cauza dimensiunilor mari ale cationilor coloranţilor pentru interacţiunea cu anionul pot fi esenţiale momentele dipol locale şi nu momentul dipol total al colorantului.

De exemplu, în colorantul cristal violet, momentul dipol total, datorită simetriei lui mari, nu este prea mare, totuşi momentele dipol locale, orientate spre atomul central de carbon, au o importanţă substanţială.

Pentru estimarea orientării momentelor dipol trebuie să se ţină seama de asemenea de distribuirea neuniformă în moleculă a electronilor σ. Se ştie că atomul de azot în grupa amino şi atomul de oxigen punte — O — sau aflat în grupa hidroxil, poartă o sarcină pozitivă π. Totuşi, aceşti atomi sînt mai electronegativi decît carbonul şi atrag spre ei densitatea electronică σ suplimentară, ceea ce duce la încărcarea lor negativă totală.

Mărimea momentului de dipol depinde de distribuirea densităţii electronice şi este răspunzătoare de stabilitatea complexului. În seria coloranţilor menţionaţi, sarcina pozitivă π la atomul central de carbon scade şi aceasta micşorează momentele dipol orientate spre atomul central. Totuşi acest efect poate fi acoperit de sarcina σ suplimentară a azotului din grupele amino. Dacă în seria celor trei coloranţi arilmetanici se schimbă radicalii care înlocuiesc hidrogenul în grupele amino, aceasta duce la schimbarea sarcinii atomului central de carbon. De exemplu, în seria $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$ se micşorează sarcina pozitivă la atomul central şi prin urmare se micşorează stabilitatea complecşilor. Buna stabilitate a complexului de Tl(III) cu albastru-Victoria s-ar explica prin momentul de dipol mare (sarcină pozitivă mare la atomul central), datorită asimetriei moleculei colorantului. Studierea structurii electronice a coloranţilor şi cunoaşterea orientării momentelor dipol dă posibilitatea îmbunătăţirii proprietăţilor lor. Prin introdu-

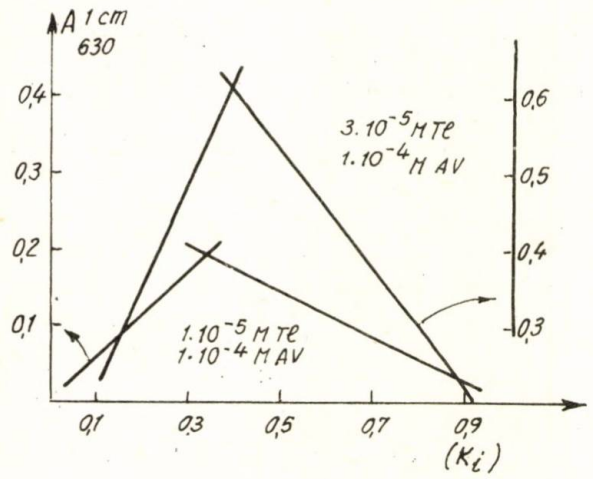


Fig. 6. Soluţii neizomolare (K_i).

cerea în anumite locuri ale moleculei colorantului a unor substituenţi potriviţi se poate modifica mărimea momentului dipol.

Determinarea constantei de echilibru. La stabilirea constantei de instabilitate pentru compoziţia de 1/1 a complexului s-a folosit metoda seriilor neizomolare a lui Job [13]. În figura 6 se redă variaţia absorbanţei în funcţie de concentraţiile a cîte două serii de amestecuri de soluţii neizomolare : 1.10^{-5} M Tl + $1\cdot10^{-4}$ M colorant şi 3.10^{-5} M Tl + 1.10^{-4}M colorant, procedîndu-se ca în cazul raportului de combinare. Pe fiecare curbă s-a determinat compoziţia maximă x corespunzătoare absorbanţei maxime. Cunoscînd concentraţia celor două soluţii neizomolare şi raportul stoechiometric m/n se poate calcula constanta de instabilitate a unui complex cu relaţia lui Job, care pentru raportul molar de 1/1 devine :

$$K_i = \frac{G[(1+p)\,x - 1]}{(p-1)\,(1-2x)}$$

În tabela 1 se dau datele de calcul şi valorile constantei de instabilitate (K_i) pentru complexul bromtalat de albastru-Victoria.

Tabela 1

DETERMINAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE

Nr. crt.	Conc. molară		$p = \frac{(\text{col.})}{(\text{Tl}\cdot}$	x_{max}	K_i
	Tl (III)	colorant			
1	1.10^{-5}	1.10^{-4}	10	0,33	$2,26.10^{-5}$
2	3.10^{-5}	1.10^{-4}	3,33	0,38	$2,23.10^{-5}$

Calcularea constantei de instabilitate dovedeşte că numai o combinaţie complexă a taliului (III) se formează cu albastru-Victoria.

Rezultatele obţinute confirmă posibilitatea colorantului organic triarilmetanic, albastru-Victoria, de a reacţiona cu taliul, manifestînd proprietăţile analitice necesare utilizării sale în analiza spectrofotometrică a taliului.

BIBLIOGRAFIE

[1] Voskresenskaya, N. T. Zhur Anal. Khim. **11**, p. 585, 1956.
[2] Kovarik, M. şi Moücka, M. Anal. chimica Acta **16**, p. 249 1957.
[3] Pin-Chion-Huang, Hua Hsüch Shih Chieh, 144, 1959.
[4] Campbell E. E., Milligan F. M. şi Lindsey, A.Y. Am. Ind. Hyg. Assoc. y. **20**, p. 23, 1959; Chemical Abstracts **54**, col. 10669 b, 1960.
[5] Radu, A. Revista de Chimie nr. 6, 1958, p. 326.
[6] Yuen, S. H. Analyst **83**, p. 350, 1958.
[7] Savicev, E. I. şi Isknekova, E. I. Zavod. Lab. **28**, 1962, p. 412.
[8] Kothny, E. L., Analyst. Land. **94**, 1969, p. 198.
[9] Sandell, E. B. Third Edition, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
[10] Fletcher, A. W., Flett, D. S. J. Appl. Chem. **14**, nr. 8 iun., 1964, p. 250.
[11] Cornea, A. şi Segărceanu, T. Rev. de Chimie **15**, nr. 12, 1964, p. 729.
[12] Cornea, A. şi Sergăceanu, T., Rev. de Chimie **16**, nr. 10, 1965, p. 489.
[13] Job, P., Justus Liebigs, Anal. Chem. **10**, nr. 9, 1928, p. 113.
[14] Irving, H. şi Pierce, T. B. J. Chem. Soc. 2565, 1959.
[15] Lomonosov, S. A., Zhur Anal. Khim. **22**, 1967, p. 1 125
[16] Pilipenco , A. T. Savranshii, L. I. şi Nguen, Mong, Şin, **24**, nr. 3, 1969. p. 460.

IPROCHIM

La dispoziția dvs. o bogată și multilaterală experiență în

LUCRĂRI DE INGINERIE CHIMICĂ

realizate de

IPROCHIM

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică, Organică și Petrochimică

BUCUREȘTI — ROMÂNIA

- Lucrări complete pentru realizarea unei investiții, la elaborarea — în calitate de proiectant general — a întregii documentații tehnice
- Lucrări de consulting constînd din:
  - studierea condițiilor economice și financiare din țara beneficiarului în legătură cu fundamentarea unor investiții;
  - analizarea posibilităților de exploatare a unor rezerve naturale și energetice, ca și a unor materii prime;
  - schițarea profilului instalației chimice cu precizarea capacităților și a parametrilor economici optimi;
  - elaborarea calculelor economico-comerciale;
  - întocmirea caietelor de sarcini tehnice;
  - analize comparative de oferte etc.
- Lucrări de proiectare pe bază de Know-how sau licențe ale clientului
- Lucrări de sistematizare sau modernizare în vederea realizării unei eficiențe economice sporite la instalații chimice existente
- Studii pentru fundamentarea unor investiții noi, studii de fezabilitate etc.
- Lucrări de asistență tehnică—montaj și punere în funcțiune. Pentru orice informații specifice adresați-vă la:

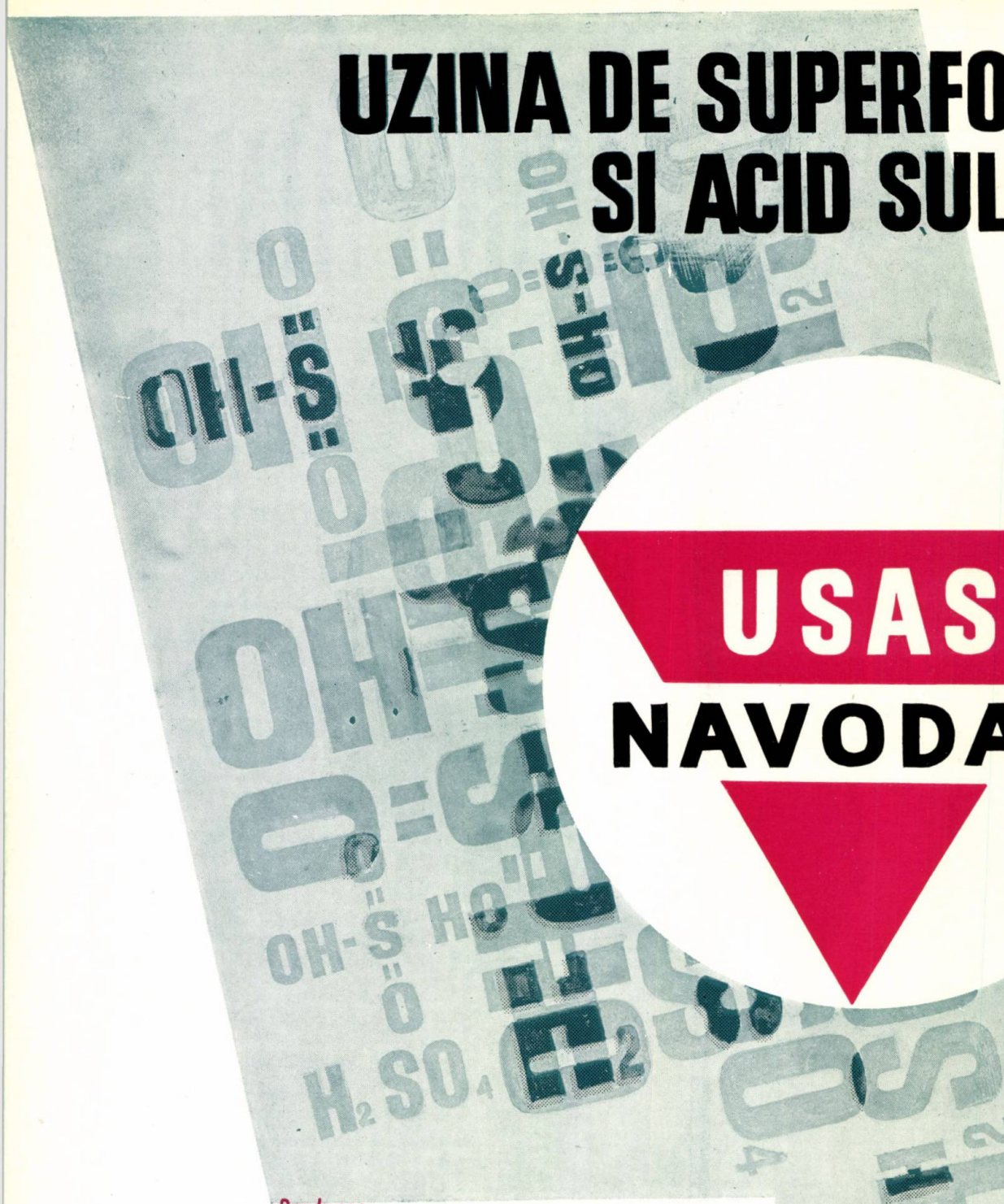
PETROM

Bd. Nicolae Bălcescu 22

Telefon; 15 69 64; Telex: 374

București — România

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC



USAS

NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuşi de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
42—47% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5
Superkalin
Fosfokalin
Fluosil
Fosfat furajer

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

Calorimetru diferențial de explorare— Model DSC 2

Modelul DSC-2 asigură explorarea în cel mai larg interval de temperaturi accesibil în analiza termică, între 100°K și 1000 K, pe lîngă o sensibilitate de pînă la 0,1 milical/s la deviația maximă (0,01 milical/s in ★).

Caracterizarea polimerilor constituie în prezent, fără îndoială, cel mai bine dezvoltat domeniu de aplicare al calorimetriei de explorare.

În domeniul termoplastelor semicristaline DSC și-a găsit aplicație în determinarea căldurii specifice, căldurii de topire, a punctelor și intervalelor de topire, a cineticii de cristalizare și de descompunere, a stabilității termice și a gradului de cristalinitate, a tranziției vitroase, a compoziției amestecurilor, precum și a eficacității agenților de stabilizare și cristalizare etc. În domeniul materialelor amorfe determinarea căldurii de descompunere a stabilității termice, a cineticii de descompunere, a compoziției amestecurilor, a punctului de transformare vitroasă, a eficacității plastifianților și stabilizatorilor au devenit metode standard. Drept aplicații suplimentare în domeniul materialelor termorigide se pot cita determinarea gradului de rigidizare, a cineticii reacției de rigidizare și a variației temperaturii de tranziție vitroasă în funcție de gradul de rigidizare.

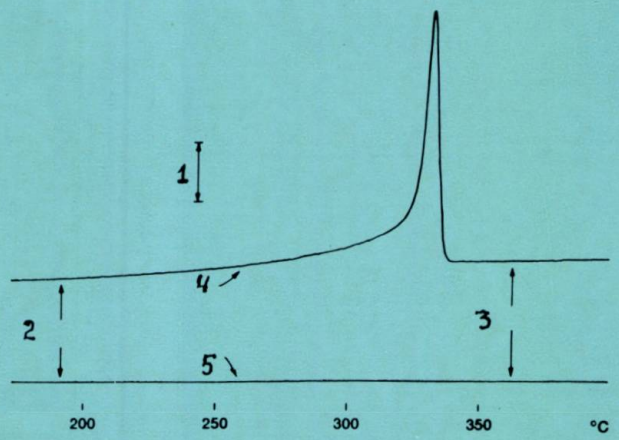


Fig. 1. 1—1,0 milica'/s ; 2-Cp(solid) ; 3-Cp(lichid); 4- mostra explorată ; 5-curba de mers în gol

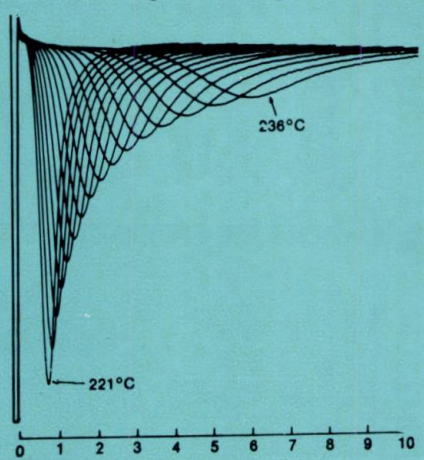


Fig. 2. 1 — Timpul, min.

Figura 1 arată curba de explorare a politetrafluoetilenei în gama de temperaturi de peste 250°C, care include și domeniul de topire al acestui material important. Pe aceiași porțiune a hîrtiei de înregistrare a fost ridicată și curba de mers în gol. Informațiile ce pot fi deduse din această înregistrare sînt punctul final de topire, intervalul de topire, căldura de topire, gradul de cristalinitate, precum și căldurile specifice înainte și după topire.

Figura 2 ilustrează una din disponibilitățile exclusive ale sistemelor DSC Perkin-Elmer și anume, posibilitatea studiului cineticii de cristalizare a polimerilor la șiruri de temperaturi constante. Fiecare curbă corespunde unei temperaturi de cristalizare determinate și sînt ridicate la intervale de temperatură egale cu un grad. Înălțimea vîrfului la fiecare timp dat constitue o măsură directă a gradului de cristalizare.

Figura 3 redă influența tratamentului termic anterior asupra stării morfologice a polimerului în cazul de față a acidului poliglicolic. Răcirea bruscă conduce la un polimer complet amorf cu un punct de tranziție vitroasă bine definit la circa 315°K, un vîrf de « cristalizare rece » la 375°K și de topire la apropiere de 490°K. Răcirea la viteze mai mici conduce la structuri parțial cristaline, ce diferă prin distribuția pe dimensiuni a cristaliților sau gradul de perfecțiune al acestora, așa cum se manifestă ele prin fenomenele de recristalizare înainte și în timpul procesului de topire finală. Ca și în cazurile precedente cele trei curbe se înregistrează pe aceeași porțiune a hîrtiei de înregistrare, dovedind o dată în plus calitatea și, în special, reproductivitatea curbelor de referință realizabile cu ajutorul modelului DSC — 2.

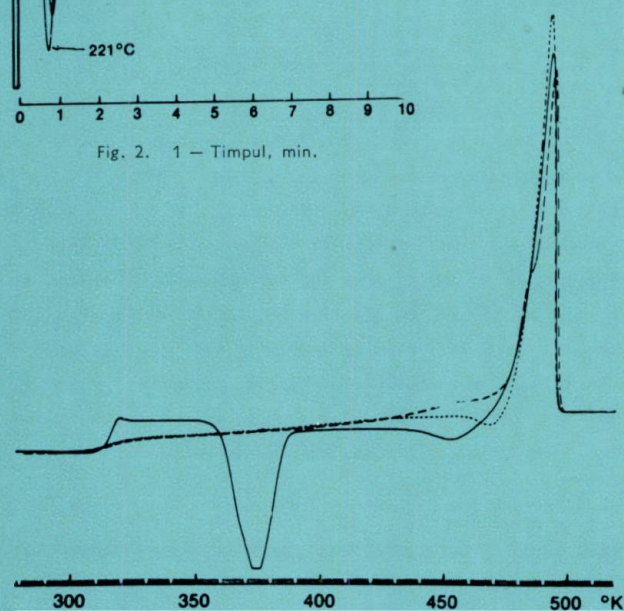
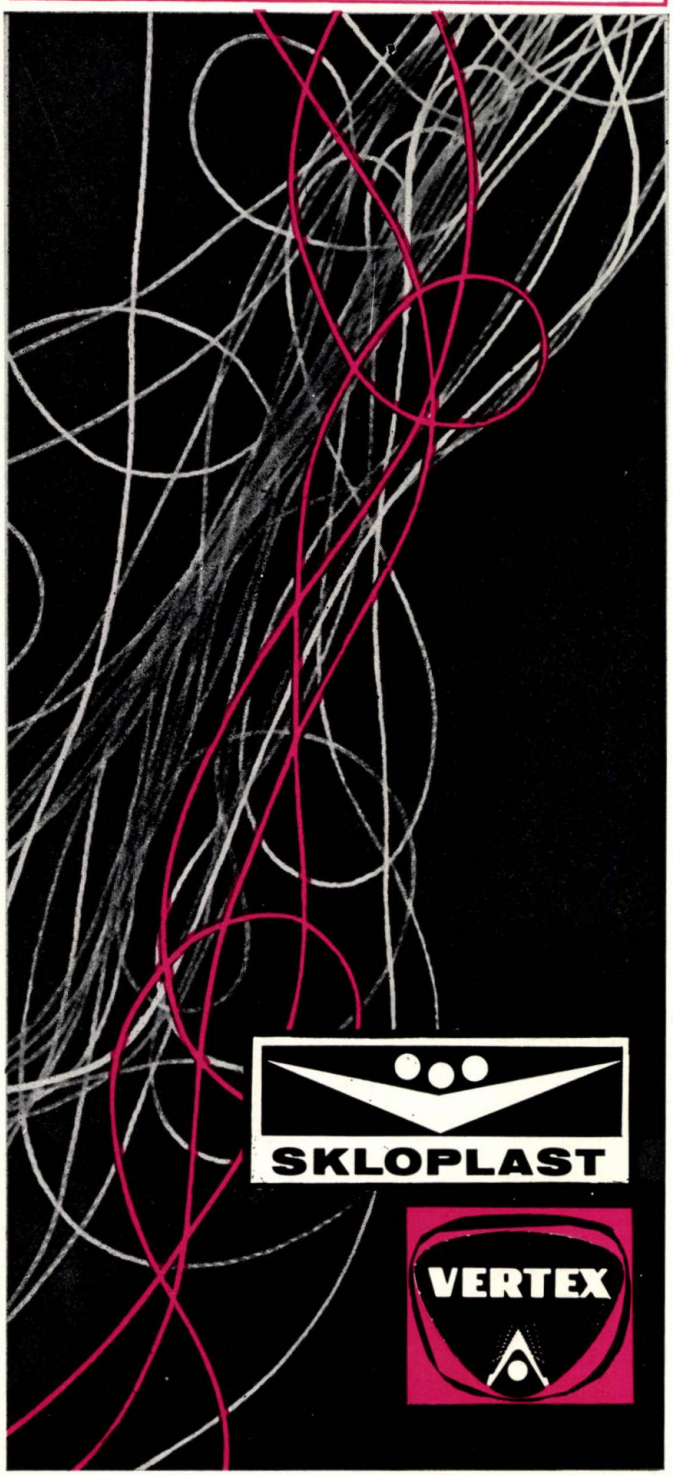


Fig. 3.
1 1—1,0 milical/s ;
2 —— răcire bruscă;
3 - - - - răcire cu o viteză de 10°/min
4 ..... răcire naturală

★ 1 in = 0,0254 m

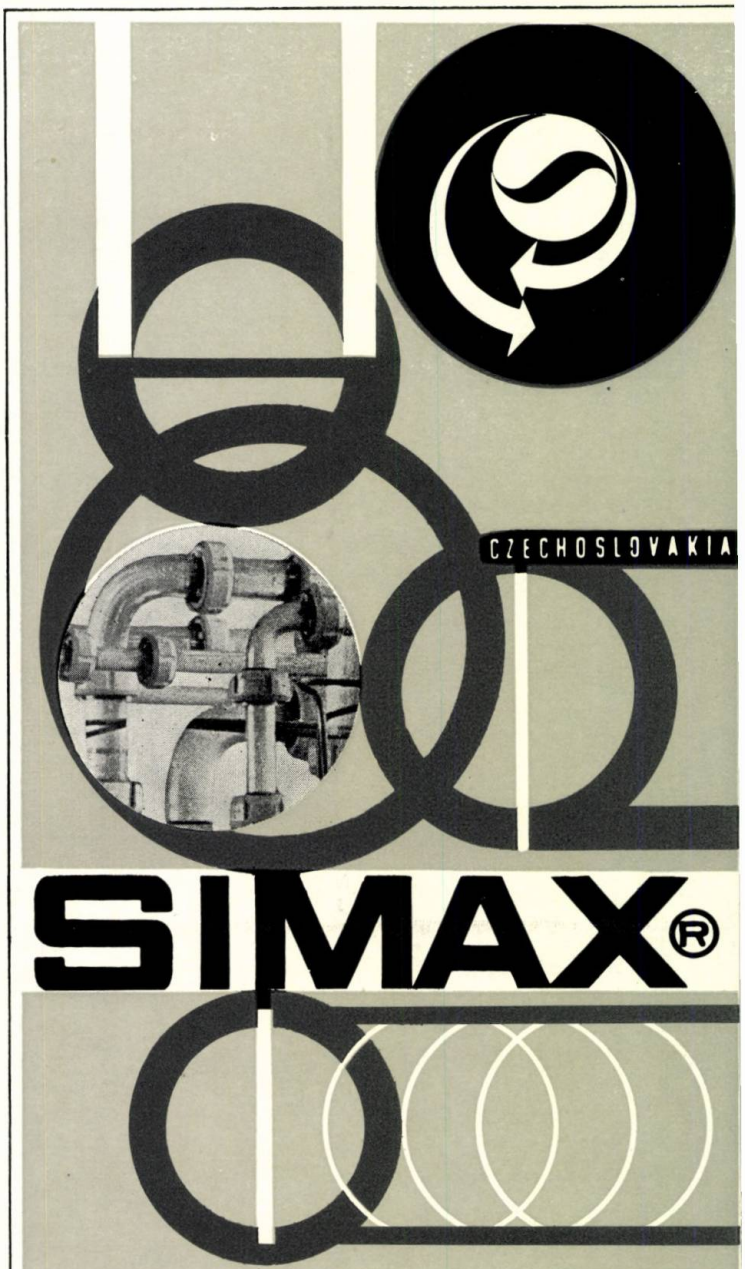
PERKIN — ELMER
Perkin-Elmer, Ges. m. b. H.,
Rotenhofgasse 17, A-1100 Wien
Tel: (0222) 643645, Telex: 1—2078

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ ●
UN MATERIAL AL PREZENTULUI
ȘI VIITORULUI



Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice:
— semitort de sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase de sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase de sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă — benzi de mătase din sticlă.

PRODUCĂTOR: VERTEX LITOMYŠL, SKLOPLAST, TRNAVA, CEHOSLOVACIA,
EXPORTATOR: GLASSEXPORT A.G.LIBEREC — CEHOSLOVACIA



CONDUCTE DE STICLĂ SIMAX®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică pe verticală, din masa de sticlă specială, borosilicat SIMAX®. Această sticlă prezintă o rezistență chimică și mecanică mare și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale. Parametrii tehnici și posibilitățile de folosire, și anume: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C, la creșterea temperaturii și 60°C, la scăderea temperaturii, fac posibilă utilizarea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, unde se transportă fluide.

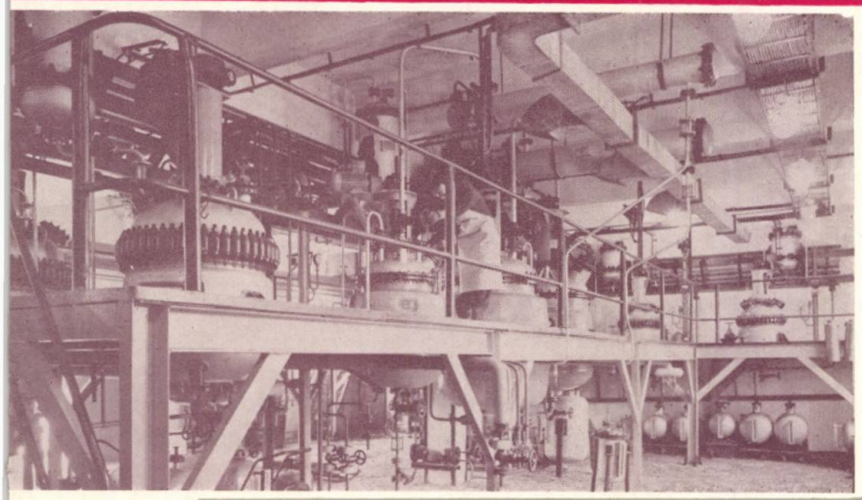
Importator: TEHNOIMPORT C.P. 110—BUCUREȘTI
ROMCHIM, Bd. Dacia 13, BUCUREȘTI

Exportator: GLASSEXPORT A.G., Liberec, Cehoslovacia

FABRICA CHIMICĂ „SINTOFARM"

Introduce produse noi și va amplifica producția pentru:

- PARACETAMOL — analgezic cu efecte secundare diminuate comparativ cu FENACETINA
- CICLAMAT DE SODIU — edulcorant în hrana diabeticilor, înlocuitor al ZAHARINEI
- STRALEX — înălbitori optici pentru industria hîrtiei, industria textilă și detergenți
- REACTIVI DE ÎNALTĂ PURITATE — pentru industria electrotehnică și electronică



SF SINTOFARM

IPRAN

UN BILANȚ POZITIV

ENGINEERING LA EXPORT

Institut de proiectare cu experiență de 25 de ani în domeniul industriei chimice anorganice și îngrășămintelor, este cunoscut și în afara granițelor prin calitatea lucrărilor sale de engineering.
Anul 1972 a marcat cu succes contribuția IPRAN în activitatea de export de instalații chimice românești prin proiectele elaborate și asistența tehnică acordată pentru o serie de lucrări.

Astfel :

În TURCIA

● La Samsun a fost dată în funcțiune o instalație de acid sulfuric din pirite cu o capacitate de 215 000 t/an în baza licenței LURGI-R.F.G.

● La Elazig a fost dată în funcțiune o instalație de superfosfat simplu granulat cu o capacitate de 220 000 t/an în baza unui procedeu propriu.

În IRAN, la începutul lunii decembrie s-au terminat lucrările de montaj și urmează să intre în probe o uzină de sodă cu o capacitate de 60 000 t/an, la Shiraz.

În R. A. E.

● La El-Mex, se află într-o fază finală de execuție uzina de sodă cu o capacitate de 100 000 t/an.

● La Abu Zabaal, s-a încheiat un contract pentru o instalație de acid sulfuric și oleum cu o capacitate de 100 000 t/an, în cooperare cu firma Chemiebau — R.F.G.

● În prezent specialiști ai institutului își desfășoară activitatea de consulting în CHILE, un contract de durată fiind încheiat în această țară cu CORFO, pentru un studiu de fezabilitate privind dezvoltarea industriei de îngrășăminte cu fosfor.

● Numeroase tratative în diferite țări deschid perspectiva altor contracte.

● Un bilanț pozitiv al acestui an.

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

INSTITUTUL DE PROIECTARE TEHNOLOGICĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ANORGANICĂ ȘI ÎNGRĂȘĂMINTE

BUCUREȘTI — Str. Mihail Eminescu 19-21 Sect. 1 — Tel. 11.79.40 Dir. 12.40.42 — Telex 01 11 83

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE
BORZEȘTI

Pune la dispoziția firmelor interesate

MONOMETILAMINA

DIETILAMINA

TRIETILAMINA

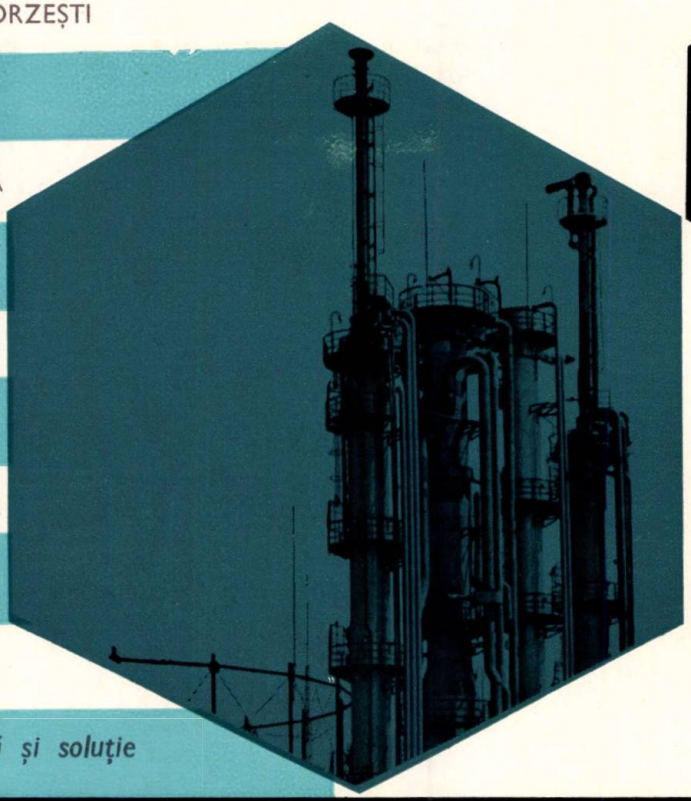
IZOPROPILAMINA

MONOMETILAMINA

DIMETILAMINA

TRIMETILAMINA

sub formă anhidră și soluție



ALCHILAMINE

Cererile dvs. de ofertă ca și orice detalii necesare informării dvs., vă rugăm a le adresa reprezentanților noștri pentru străinătate, din:

ROMÂNIA: « CHIMIMPORT » — Întreprindere de Stat pentru Comerțul Exterior — București — 10, Bd. Republicii — Telefon 16.45.80, Telex: 184—185

ANGLIA: ARCODE Ltd. — London E.C. 3 Plantation House — Mincing Lane Telefon — 01 — 62370774 Telegrama — Tenchim London E.c. 3 Telex — 883476

FRANȚA: DECOFRA — 22 Rue d'Agnesseau Paris 8e Telex — 28598 Decochim Telefon — 2652627 — 2652720

ITALIA: ROMITAL S.r.l. — 20032 CORMANO — MILANO Via Dei Giovi, 6 Telex — 31451 Telefon — 9295221 — 9295331

R. F. a GERMANIEI: CONTI — CHEMIE — G.m.b.H. Zürich Haus am Opernaplatz Frankfurt/Main Telex — 414846 Telefon 723454

precum și tuturor secțiunilor economice ale ambasadei ROMANIEI din țara dvs. sau direct la G.I.P. BORZEȘTI-DIRECȚIA COMERCIALĂ

cu utilizări în cele mai diverse domenii

- fabricarea insecticidelor și insectofungicidelor (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimefox, Simazin etc).
- fabricarea solvenților (N-metil — 2 — pirolidonă, mono- și dimetilformamidă, dimetilacetilamidă etc.);
- intermediari la fabricarea medicamentelor (Meperidonă, analgezice, fabricarea cofeinei, clorură de colină etc.);
- fabricarea detergenților anionici și schimbătorilor de ioni;
- agenți emulgatori;
- fabricarea coloranților (intermediari de alizarină, acid « METIL G »);
- polimeri și catalizatori de polimerizare, fibre chimice etc.;
- substanțe fotografice;
- acceleratori de vulcanizare din seria ditiocarbamaților;
- fabricarea sărurilor de amoniu cuaternare;
- inhibitori de coroziune etc.;

Transportul se execută atît cu cisternele vînzătorului, cît și cu mijloacele de transport puse la dispoziție de către cumpărător.

BORZESTI

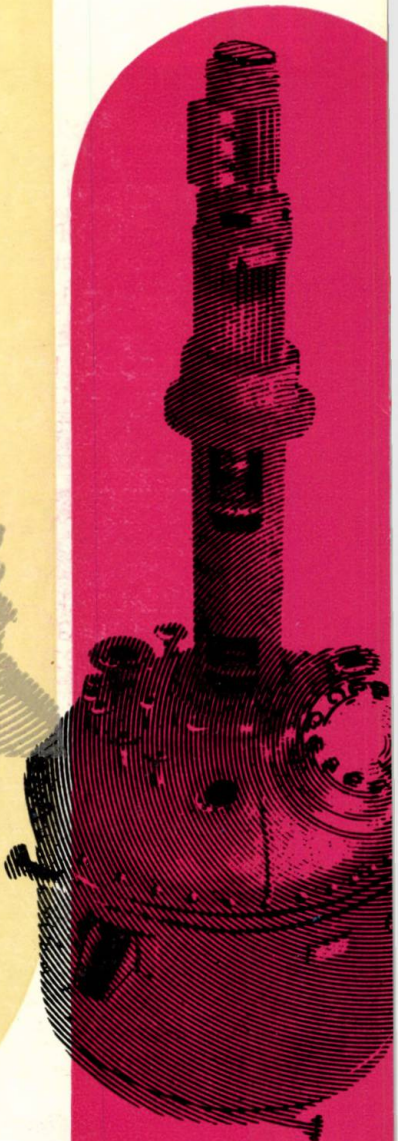
Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — Jud. Bacău — Romania
Telex 021518 • Telefon 1400; 1401

UZINA DE PROTOTIPURI ŞI REPARAŢII DE UTILAJ CHIMIC

PRODUCE:

- Utilaje chimice — prototipuri, unicate şi piese de schimb pentru tot felul de recipiente cu şi fără presiune din oţel carbon, plumbuite omogen sau căptuşite cu tablă de plumb, cauciucate sau ebonitate sau cu protecţie anticorosivă din poliesteri armaţi cu fibră de sticlă, din oţel inoxidabil şi anticorosiv de tipul Cr.Ni 18/8 şi Cr.Ni.Mo 18/8/2, din oţel refractar sau din aluminiu şi aliajele sale.
- Armături industriale din oţel inoxidabil şi anticorosiv, robineţi din plumb şi oale de condens termodinamice.
- Utilaje chimice, recipiente, conducte şi armături emailate antiacid.
- Pompe centrifugale rezistente la acizi.
- Utilaje şi conducte cauciucate, valţuri şi calandri cauciucaţi, ebonitaţi, acoperiţi cu PVC, sau valţuri din poliesteri pentru industria celulozei şi hîrtiei.
- Utilaje şi conducte din poliesteri armaţi cu fibră de sticlă şi acoperiri de protecţie cu poliesteri.
- Capace presate din oţel carbon şi oţel inoxidabil.

Produsele se execută şi se livrează conform catalogului.



U.P.R.U.C

FĂGĂRAŞ
ROMÂNIA

STR. ILENI Nr. 1

IPROSIN

INSTITUTUL DE PROIECTĂRI PENTRU
INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ
DE SINTEZĂ MEDICAMENTE ȘI FIBRE
SINTETICE

BUCUREȘTI – ROMANIA
Bd. Republicii nr. 32
Telefon: 16 40 50
Telex: 01183741

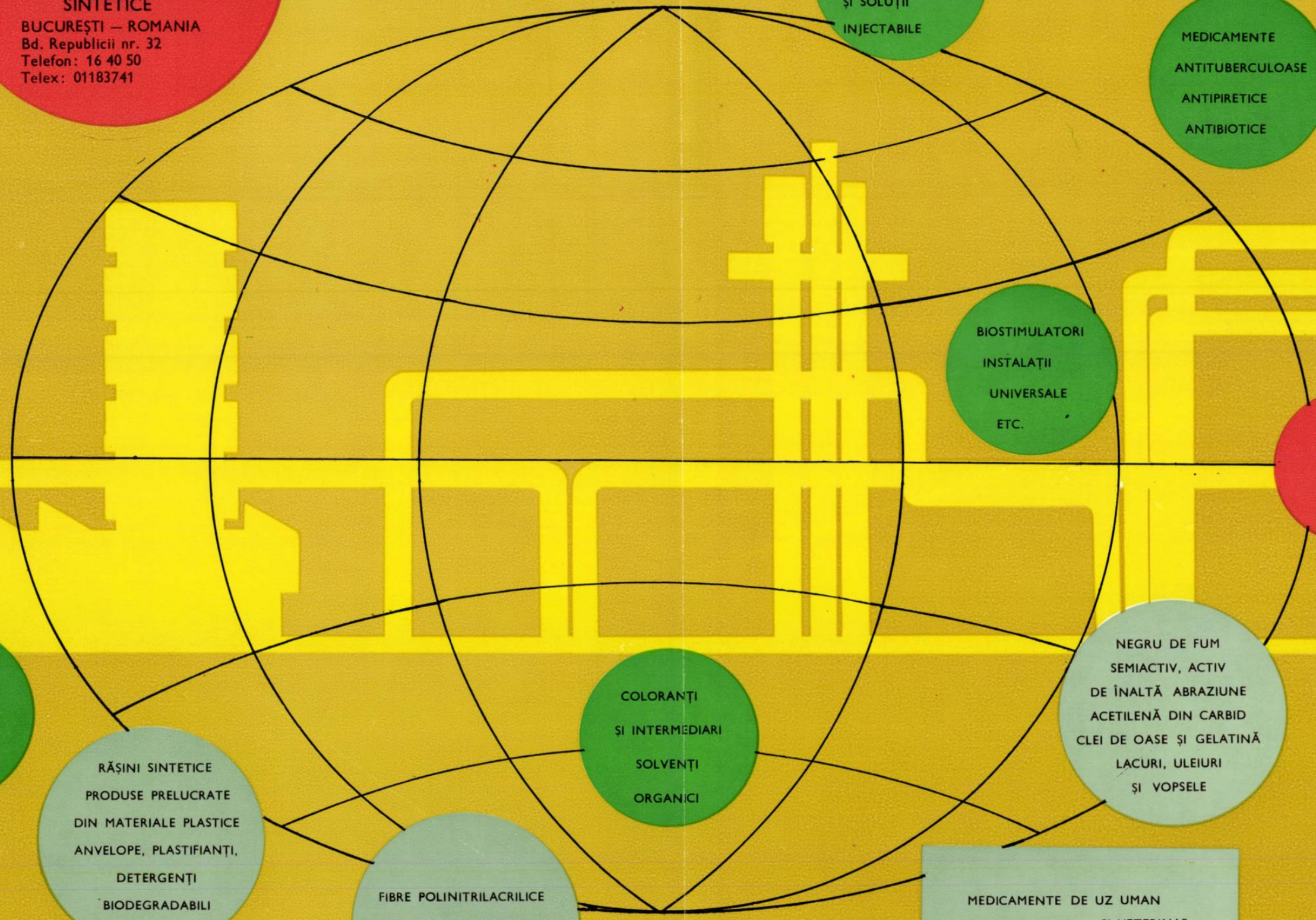
ACID BENZOIC
BENZOAT DE SODIU
ACID SALICILIC ȘI
BIOXID DE CARBON

INSTALAȚII
DE CONDIȚIONARE
MEDICAMENTE
ȘI SOLUȚII
INJECTABILE

MEDICAMENTE
ANTITUBERCULOASE
ANTIPIRETICE
ANTIBIOTICE

BIOSTIMULATORI
INSTALAȚII
UNIVERSALE
ETC.

PRODUSE
ORGANICE
DE
SINTEZĂ



FIBRE CHIMICE:
POLIAMIDICE
($NYLON_6$)
REȚELE—CORD

RĂȘINI SINTETICE
PRODUSE PRELUCRATE
DIN MATERIALE PLASTICE
ANVELOPE, PLASTIFIANȚI,
DETERGENȚI
BIODEGRADABILI

FIBRE POLINITRILACRILICE
FIRE ȘI FIBRE POLIESTERICE
FIRE ȘI FIBRE CELULOIDICE

COLORANȚI
ȘI INTERMEDIARI
SOLVENȚI
ORGANICI

NEGRU DE FUM
SEMIACTIV, ACTIV
DE ÎNALTĂ ABRAZIUNE
ACETILENĂ DIN CARBID
CLEI DE OASE ȘI GELATINĂ
LACURI, ULEIURI
ȘI VOPSELE

MEDICAMENTE DE UZ UMAN
ȘI VETERINAR
PRODUSE DE SINTEZĂ
VITAMINE, SULFAMIDE

MAGYAR ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE RM. VÎLCEA

Produce:

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

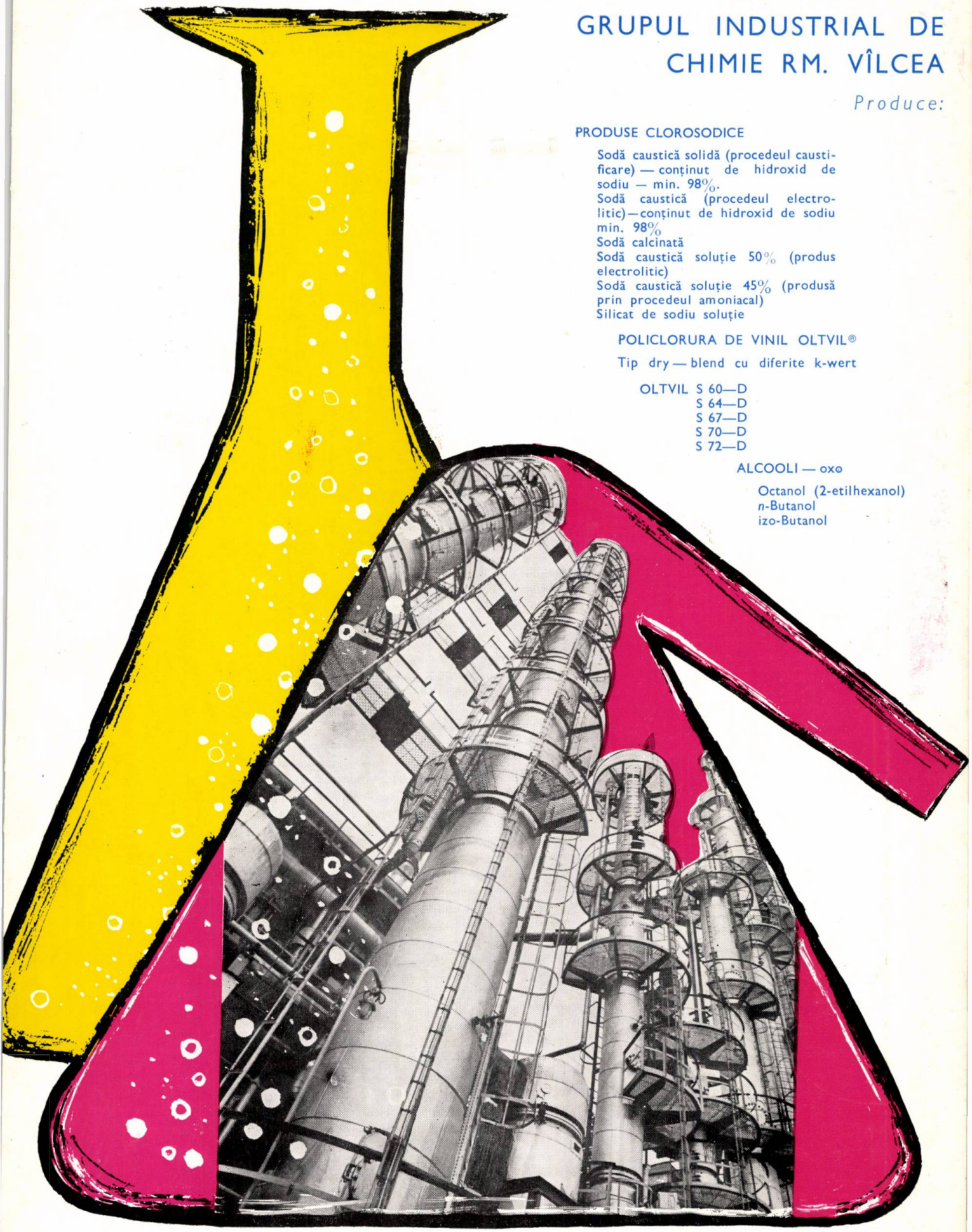
POLICLORURA DE VINIL OLTVIL®

Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D
S 64—D
S 67—D
S 70—D
S 72—D

ALCOOLI — oxo

Octanol (2-etilhexanol)
n-Butanol
izo-Butanol



PRODUCĂTOR:

Grupul Industrial de Chimie — Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ◇ Telex: 018416

EXPORTATOR:

CHIMIMPORT — BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16.06.36 ◇ Telex: 184—185

fabrica chimica „sintofarm" București

uzina chimica „colorom" Codlea

produc următoarele sortimente de coloranți pentru industria textilă

- Coloranți direcți
- Coloranți direcți rezistenți la lumină
- Coloranți direcți diazotabili
- Coloranți de sulf
- Coloranți de cadă
- Azonaftoli, Azobaze
- Coloranți acizi
- Coloranți acizi cu rezistențe superioare
- Coloranți acizi cromatabili
- Coloranți Magra
- Coloranți semilînă
- Coloranți Melacril
- Coloranți reactivi
- Coloranți de dispersie
- Pigmenți Microdis I
- Inălbitori optici
- Produse ajutătoare

Sortimente complete, de bună calitate

Service la aplicare și informații tehnice se obțin prin Laboratorul de Aplicare Industrială a Coloranților, București, Calea Vitan nr. 112, sector 4, telefon 21.63.30.

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

2

FEBRUARIE
1973
VOL. 24 p. 89—152
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE RM. VÎLCEA

Produce:

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

POLICLORURA DE VINIL CLTVIL® Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D, S 64—D, S 67—D S 70—D, S 72—D

INSECTICIDE

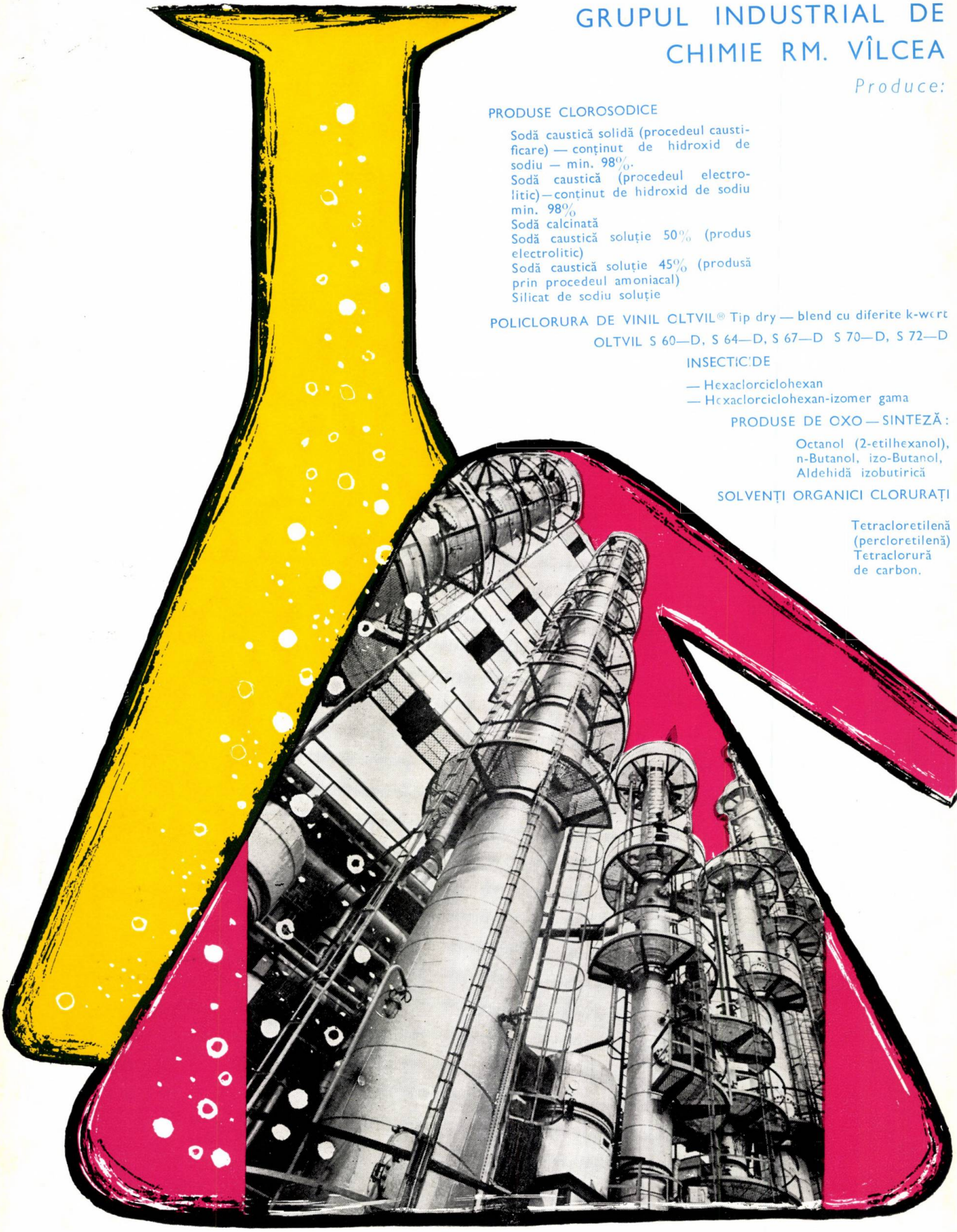
— Hexaclorciclohexan
— Hexaclorciclohexan-izomer gama

PRODUSE DE OXO — SINTEZĂ:

Octanol (2-etilhexanol), n-Butanol, izo-Butanol, Aldehidă izobutirică

SOLVENȚI ORGANICI CLORURAȚI

Tetracloretilenă (percloretilenă)
Tetraclorură de carbon.



PRODUCĂTOR:

Grupul Industrial de Chimie — Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ◇ Telex: 018416

EXPORTATOR:

CHIMIMPORT — BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16.06.36 ◇ Telex: 184—185

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONTJA 1983

Nr. 2
FEBRUARIE
VOL. 24
1 9 7 3

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

D. DIMITROV, V. ANGHELOV, A. BADEV și V. BADEVA 89—91 **Oxidarea în fază lichidă a α-olefinelor în prezență de tri-*n*-propilborat**

I. DRIMUȘ și R. DOBRE 93—96 **Sinteza ciclohexilaminei și a carbonatului de ciclohexilamină**

D. GOIDEA, S. ȘERBAN D. SANDRU, C. FĂGĂRĂȘANU și M. COTIGĂ 97—100 **Studiul purificării formaldehidei în sistem continuu pentru obținerea poliacetalilor**

I. MUJA, D. ANDREESCU, F. CONSTANTINIDE, și GH. ANDREESCU 101—106 **Considerații termodinamice cu privire la procesul de sinteză a hexaclorciclopentadienei din amestecul de hidrocarburi C_5**

Z. LESZCZYNSKI și S. KUBICA 107—110 **Reacția metanului cu sulful pentru producerea sulfurii de carbon în sistem adiabatic**

R. VASILIU 111—112 **Utilizarea electrozilor de Ti-PbO_2 la electroliza clorurilor alcaline**

Fl. T. BUNUȘ 113—116 **Comportarea catalizatorului la fabricarea clorurii de vinil**

A. D. IROD și R. MIHAIL 117—123 **Metode optice de investigare a proceselor de transfer în ingineria chimică. I. Vizualizare fără perturbarea mediului studiat**

R. IATAN 125—129 **Considerații teoretice cu privire la ciuruirea prin alunecare, pe sitele din tablă cu ochiuri circulare și pătrate**

GH. MANEA și D. DAVID 131—144 **Valorificarea amestecului propadienă-metilacetilenă obținut ca produs secundar la piroliza benzinelor**

CRONICĂ

92

PROGRESE ÎN CHIMIE

135

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

139

DOCUMENTARE

147

RECENZII

124. 130, 134

Ministerul Industriei Chimice

BUCUREȘTI—ROMÂNIA

LIVREAZĂ LA EXPORT

- uzine chimice și petrochimice, instalații tehnologice complete în domeniul petrochimiei, chimiei organice și anorganice, îngrășămintelor, medicamentelor, coloranților, fibrelor sintetice, maselor plastice etc. ;
- rafinării complete și instalații pentru prelucrarea țițeiului ;
- instalații auxiliare pentru uzine chimice, petrochimice și rafinării de petrol ;
- licențe, invenții, know-how și asistență tehnică în domeniul industriei chimice, petrochimice și al prelucrării țițeiului.

OFERĂ O GAMĂ LARGĂ DE SERVICII ÎN DOMENIUL INDUSTRIEI CHIMICE, PETROCHIMIEI ȘI PRELUCRĂRII ȚIȚEIULUI

- studii tehnologice, studii tehnico-economice și de fezabilitate elaborate de institute de cercetări și proiectări specializate ;
- cercetări și studii asupra materiilor prime aflate la dispoziția clientului, precum și asupra produselor chimice și petroliere, efectuate în laboratoare și instalații pilot în vederea valorificării optime a acestora și a obținerii parametrilor pentru proiectarea instalațiilor industriale respective ;
- engineering de bază și de detaliu pentru instalații de prelucrare, precum și pentru instalațiile auxiliare aferente ;
- selecționarea celor mai moderne procese bazate atît pe licențe și know-how propriu, cît și pe licențe ale celor mai renumite companii de engineering străine ;
- extinderea și modernizarea instalațiilor existente ;
- studii de sistematizare, modernizare și optimizare ;
- asistență tehnică la construcția, montajul și punerea în funcțiune a instalațiilor ;
- instruirea și specializarea personalului tehnic și operativ al clientului în instalațiile livrate sau în instalații similare din România.

PETROM

INTREPRINDERE de STAT
pentru
COMERT EXTERIOR

PETROM

cooperează pe baze reciproc avantajoase cu parteneri externi pentru realizarea unor obiective din domeniul său de activitate

PETROM * BUCURESTI - ROMANIA * PETROM

Bd. N. Bălcescu nr. 22 ● Telefon: 15.69.64 — 14.42.91 ● Telex: 011374 — CAMROM — PETROM ● Telegrame: PETROM — BUCUREȘTI — RO

CONTENTS

D. DIMITROV, V. ANGHELOV, A. BADEV, V. BADEVA

The Oxidation in Liquid Phase of α-Olefines in the Presence of Tri-n-Propylborate 89

I. DRIMUȘ, R. DOBRE

The Synthesis of Cyclohexylamine and Cyclohexylamine Carbonate 93

D. GOIDEA, S. ȘERBAN, D. SANDRU
C. FĂGĂRĂȘANU, M. COTIGĂ

A Study of Formaldehyde Purification in Continuous System for Polyacetal Obtention 97

I. MUJA, D. ANDREESCU,
F. CONSTANTINIDE, GH. ANDREESCU

Some Thermodynamic Considerations Concerning the Synthesis Process of Hexachlorecylopentadiene in the C_5 Hydrocarbon Mixture 101

Z. LESZCZYNSKI, S. KUBICA

The Reaction of Methane with Sulphur for Producing Carbon Sulphide in Adiabatic System 107

R. VASILIU

The Use of Ti-PbO_2 Electrodes in the Electrolysis of Alkaline Chlorides 111

FL. T. BUNUȘ

The Catalyst Behaviour in Vinyl Chloride Production 113

A. D. IROD, R. MIHAIL

Optical Investigation Methods of Transfer Processes in Chemical Engineering I. Visualization with Disturbance of the Studied Medium 117

R. IATAN

Some Theoretical Considerations Concerning the Screening with Slipping on Plate Sieves with Circular and Square Mesh 125

GH. MANEA, D. DAVID.

Turning to Account the Propadiene-Methylacetylene Mixture Obtained as a By-Product in Benzine Pyrolysis.. 131

D. I. Dimitrov, V. S. Anghelov, A. Z. Badev, V. V. Badeva: **The Oxidation in Liquid Phase of α-Oleflnes in the Presence of Tri-n-Propylborate**

The oxidation of the following olefines: *n*-undecene-1, *n*-dodecene-1 and *n*-tridecene has been studied in liquid phase, with air, in the presence of tri-*n*-propylborate. A fundamental investigation of the oxidation process has been carried out in the case of the oxidation of *n*-dodecene-1, under the following conditions: temperature interval 120—160°C, air flow 500 l/kg/h, duration 6 hours and boric ester concentration 5%, weight (as boric acid). At the temperature of 140°C, the most favourable for the process, the *n*-dodecene-1 and *n*-tridecene-1 have also been oxidated. By means of the column chromatography, the analysis of functional groups, some chemical methods and the IR spectroscopy, the characteristics of the products obtained have been established and it has been shown that, in the given conditions, by oxidation in liquid phase of α-olefines it is possible to obtain with high selectivity unsaturated alcohols and α-olefinoxides.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 89
D. C. 66.094.3:661.715.3

I. Drimuș, R. Dobre: **The Synthesis of Cyclohexylamine and Cyclohexylamine Carbonate**

The cyclohexylamine and its salts lately present more and more variable fields of application including their use as volatile corrosion inhibitors with high efficiency.
The paper analyses the main synthesis methods described in literature for cyclohexylamine and its carbonate and briefly compares from the economic viewpoint the obtention ways in view of obtaining eventually a small-tonnage production.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 93
D. C. 547.592.15

I. Muja, D. Andreescu, F. Constantinide, Gh. Andreescu: **Some Thermodynamic Considerations Concerning the Synthesis Process of Hexachlorecyclopentadiene in the C_5 Hydrocarbon Mixture**

The paper presents a method of estimating the main thermodynamic magnitudes (ΔH_r°; ΔS_r°; ΔG_r°) for the synthesis process of hexachlorepentadiene from cis (trans)-piperilene; cis(trans)-pentene-2 cyclopentane and cyclopentene. The entropies and the free Gibbs energies for the formation of the participants in this process have been calculated by the group contribution technique.
The choice of the temperature regime for this process is conditioned by the chemical equilibrium of the successive reactions of chlorine addition (to piperilene, pentene and cyclopentane), of cyclization of the intermediate C_5Cl_8 to octachlorecyclopentene and dechlorination of decachlorecyclopentane and octachlorecyclopentene to hexachlorecyclopentadiene.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 101
D. C. 536.7.:547.322

Z. Leszczynski, S. Kubica: **The Reaction of Methane with Sulphur for Producing Carbon Sulphide in Adiabatic System**

On the basis of thermodynamic data and other parameters, the optimum conditions of the reaction of methane with sulphur are discussed. As a function of the adiabatic system of the optimum reaction, there have been estimated the adiabatics of the conversion of one or another of the reactants in the case of the variants with one or two reaction stages.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 107
D. C. 546.265.1:561.22

Fl. T. Bunuș: **The Catalyst Behaviour in Vinyl Chloride Production**

The study of the behaviour of catalysts in the fabrication of vinyl chloride has been carried out by means of radioactive isotopes. The preparation parameters starting from absorption on support to the thermic treatment have thus been determined. In order to determine the catalyst poisoning possibility, a study has been carried out concerning the presence of inorganic impurities in the synthesis gas.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 113
D. C. 547.322.32:66.097.3

A. D. Irod, R. Mihail: **Optical Investigation Methods of Transfer Processes in Chemical Engineering. I. Visualization with Disturbance of the Studied Medium**

The optical methods frequently used in the investigation of transfer processes in chemical engineering are critically described. The techniques allowing the visualization without disturbance of the medium studied, namely schlieren, shades, interferometry, visualization of birefringent media, direct photography are examined.
Some schemes for different optical arrangements are presented as well as a number of photographs from bibliographic and original sources and the visualization of some thermic and mass transfer processes is given for exemplification purposes.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 117
D. C. 66.015.23/24

R. Iatan: **Some Theoretical Considerations Concerning the Screening with Slipping on Plate Sieves with Circular and Square Mesh**

The calculus relations of the magnitude of limit transport speeds of the granules on plate sieves have been determined as a function of the size of particles and of mesh, respectively the sieve inclination. The speed profile by the width of mesh is then studied.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 125
D. C. 621.92

СОДЕРЖАНИЕ

Д. ДИМИТРОВ, В. АНГЕЛОВ, А. БАДЕВ, В. БАДЕВА

Оксидирование в жидкой фазе α-олефин в присутствии три-n-пропилбората 89

И. ДРИМУШ, Р. ДОБРЕ

Синтез циклогексиламина и карбоната циклогексиламина.... 93

Д. ГОЙДЯ, С. ШЕРБАН, Д. ШАНДРУ, К. ФЭГЭРЭШАНУ, М. КОТИГЭ

Изучение очистки формальдегида в непрерывной системе для получения полиацеталов 97

И. МУЖА, Д. АНДРЕЕСКУ, Ф. КОНСТАНТИНИДЕ, Г. АНДРЕЕСКУ

Термодинамические соображения по процессу синтеза гексахлорциклопентадиена из смеси углеводородов C_5 101

З. ЛЕСЩИНСКИ, С. КУБИКА

Реакция метана с серой для образования сероуглерода в адиабатической системе 107

Р. ВАСИЛИУ

Применение электродов Ti-Pb O_2 при электролизе щелочных хлорид 111

Ф. Т. БУНУШ

Поведение катализатора при производстве винилхлорида..... 113

А. Д. ИОРД, Р. МИХАИЛ

Оптические методы исследования процессов перемещения в химической инженерии. 1. Видимость без нарушения изучаемой среды 117

Р. ЯТАН

Теоретические соображения по просеиванию путем скольжения, на железных ситах с круглыми и квадратными ячейками 125

Г. МАНЯ, Д. ДАВИД

Осваивание смеси пропадиен-метилацетилена в качестве побочного продукта при пиролизе бензинов. 131

Д. Димтрров, В. Ангелов, А. Бадев, В. Бадева: **Оксидирование в жидкой фазе α-олефин в присутсвии три-n-пропилбората**

Изучали окисление в жидкой фазе, воздухом, в присутствии три-*n*-пропилобората, следующих олефин: *n*-ундецена-1, n.-додецена-1 и n-тридецена-1. Фундаментальное исследование процесса окисления было проведено для случая окисления n-додецена-1, в условиях: интервал температуры 120—160°С, дебит воздуха 1/кг/ч, продолжительность 6 часов, и концентрация борного эстера 5%, вес (как борная кислота). При температуре в 140°С самой подходящей для процесса, оксидировали и n-додецен-1 и n.-тридецен-1. При помощи колонковой хроматорграфии, анализ функциональных групп, ряда химических методов и И. К. спектроскопией установили характеристики полученных продуктов и показали что в данных условиях, путем оксидирования в жидкой фазе α-олефин можно получить ненасыщенные спирты и α-олифиноокиси большой селективности.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 2, p. 89
Д. К. 66. 094 .3: 661. 715. 3

И. Дримуш, Р. Добре: **Синтез циклогексиламина и карбоната циклогексиламина.**

Циклогексиламин и его соли представляют в последнее время наиболее разнообразные области применения, из которых и использование их в качестве легко испаряющихся ингибиторов коррозии с повышенной эффективностью.

В работе обсуждаются основные методы синтеза описанные в литературе по циклогексиламину и его карбоната и сравниваются вкратце, с экономической точки зрения возможности получения продукций с малым тонажем,.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 2, p. 93
Д. К. 547. 592. 15

И. Мужа, Д. Андрееску, Ф. Константиниде, Г. Андрееску: **Термодинамические соображения по процессу синтеза гексахлорциклопентадиена из смеси углеводородов C_5**

В работе приводится метод оценки основных термодинамических величин $(\Delta H_r^\circ; \Delta G_r^\circ; \Delta S_r^\circ)$ для процесса синтеза гексахлорпентадиена из цис (транс) — пиперилена; цис (транс) — пентена-2, циклопентана и циклопентена. Расчет энтропии и свободных энергий Жиббса по образованию участвующих в этом процессе производили техникой групповых вкладов.Выбор режима температуры для этого процесса обуславливается химическим равновесием последовательных реакций по добавке хлора (к пиперилену, пентену и циклопентану), по циклизации посредника C_5Cl_8 к октахлорциклопентену и обезхлорирование декахлорциклопентана и октахлорциклопентена к гексахлорпентадиену.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 2, p. 101
Д. К. 536. 7: 547. 322

З. Лесщински, С. Кубика: **Реакция метана с серой для образования сероуглерода в адиабатической системе.**

На основание термодинамических данных и других параметров обсуждали оптимальные условия реакции метана с серой. В отношение адиабатической системы оптимальной реакции, определили адиабаты конверсии одного и другого из реактивов в случае переменных с одним или с двумя этапами реакции.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 2, p. 107
Д. К. 546. 265. 1: 661. 22

Ф. Т. Бунуш: **Поведение катализатора при производстве винилхлорида**

Изучение поведения катализатора при производстве винилхлорида, проводили при помощи радиокативных изотопов. Таким образом определили параметры по его приготовлению начиная с его поглощения на подложке до термической обработки. Далее наблюдали поведение катализаторо в синтезном реакторе, установив степень его истощения. Для определения возможности отравления катализатора, провели изучение по наличию неорганических загрязнений в синтез-газе.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 2, p. 113
Д. К. 547. 322. 32: 66. 097. 3

А. Д. Ирод, Р Михайл: **Оптические методы исследования процессов перемещения в химической инженерии. 1. Видимость без нарушения изучаемой среды.**

Излагаются критичесик оптические методы применяемые часто в исследовании процессов перемещения в химической инженерии. Рассматриваются техники которые позволяют видеть простым глазом без нарушения изучаемой среды: Шлиерен, тени, интерферометрия, рассмотрение среды двойных лучепреломлений, непосредственное фотографирование.

Даются схемы соответствующие различным оптическим устройствам, фотографии из литературных и оригинальных источников, приводя примеры по видимости ряда процессов по термическому массовому перемещению.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 2 p. 117
Д. К. 66. 015. 23/24

Р. Ятан: **Теоретические соображения по просеиванию путем скольжения, на железных ситах с круглыми и квадратными ячейками.**

В рамках работы определяют расчетные отношения величины предельной скорости переноса гранул на железных ситах, в зависимости от размера частичек и ячеек, соответственно наклону сит. Далее изучается профиль скоростей по ширине ячеек.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 2, p.125
Д. К. 621. 92

INHALT

D. DIMITROV, V. ANGELOV, A. BADEV, V. BADEVA:

Oxydation der α-Olefine in flüssiger Phase in Anwesenheit des Tri-n-Propylbromats 89

I. DRIMUŞ, R. DOBRE:

Synthese des Zyklohexylamins und des Zyklohexylaminkarbonats..... 93

D. GOIDEA, S. ŞERBAN, D. SANDRU, C. FĂGĂRĂŞANU, M. COTIGĂ:

Untersuchung der Reinigung des Formaldehyds in kontinuierlichem System für die Herstellung der Polyazetate.. 97

I. MUJA, D. ANDREESCU, F. CONSTANTINIDE, GH. ANDREESCU:

Thermodynamische Betrachtungen in bezug auf den Syntheseprozess des Hexachlorzyklopentadins im Kohlenwasserstoffgemisch C_5 101

Z. LESZCZYNSKI, S. KUBICA:

Reaktion des Methans mit Schwefel für die Herstellung des Schwefelkohlenstoffs im Adiabatesystem 107

R. VASILIU:

Verwendung der Elektroden aus Ti-Pb O_2 bei der Elektrolyse der alkalischen Chloride 111

FL. T. BUNUŞ:

Verhalten des Katalysators bei der Herstellung des Vinylchlorids..... 113

A. D. IROD, R. MIHAIL:

Optische Untersuchungsmethoden der Übertragungsprozesse in der chemischen Ingenieurwissenschaft. I. Sichtbarmachung ohne Störung des untersuchten Mediums 117

R. IATAN:

Theoretische Betrachtungen in bezug auf den Gleitdurchwurf auf Blechsieben mit runden und viereckigen Öffnungen 125

GH. MANEA, D. DAVID:

Verwertung des, bei der Benzinpyrolyse anfallenden Gemisches Propadin-Methylazetylen 131

D. Dimitrov, V. Angelov, A. Badev, V. Badeva: **Oxydation der α-Olefine in flüssiger Phase in Anwesenheit des Tri-n-Propylbromats**

Die Oxydation folgender Olefine: *n*-Undezyl-1, *n*-Dodezyl-1 und *n*-Tridezyl-1 wurde in flüssiger Phase, in Luftbad und in Anwesenheit des Tri-*n*-Propylats untersucht. Eine Grundforschung des Oxydationsprozesses erfolgte im Falle der Oxydation des *n*-Dodezyls-1 unter folgenden Bedingungen: Temperaturbereich 120—160°C, Luftzufuhr 500 l/kg/h, Dauer 6 Stunden und Boresterkonzentration 5% (als Borsäure). Bei einer Temperatur von 140°C, die für den Prozess am günstigstens ist, wurden auch das *n*-Dodezyl-1 und das *n*-Tridezyl-1 oxydiert. Mit Hilfe der Säulenchromatographie, der Analyse der Funktionalgruppen und einiger chemischen Methoden sowie Infrarotspektroskopie, wurden die Kennzeichen der erzielten Erzeugnisse ermittelt und der Beweis erbracht, dass unter den gegebenen Umständen, durch die Oxydation der α-Olefine in flüssiger Phase, mit grosser Selektivität ungesättigte Alkohole und α-Olefinoxyde erzielt werden können.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 89
D.K. 66. 094. 3; 661. 715. 3

I. Drimuş, R. Dobre: **Synthese des Zyklohexylamins und des Zyklohexylaminkarbonats**

Das Zyklohexylamin und dessen Salze umfassen in letzter Zeit einen immer breiteren Anwendungsbereich, darunter auch als verflüchtbare Korrosionsinhibatoren von hoher Wirksamkeit. Im Artikel werden die wichtigsten, in der Fachliteratur angeführten Syntheseverfahren des Zyklohexylamins und dessen Karbonat analysiert und vom wirtschaftlichen Standpunkt die Herstellungsmöglichkeiten im Hinblick auf eine eventuelle Kleinmengenproduktion untereinander verglichen.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 93
D. K. 547. 592. 15

I. Muja, D. Andreescu, F. Constantinide, Gh. Andreescu: **Thermodynamische Betrachtungen in bezug auf die Syntheseprozess des Hexachlorzyklopentadins im Kohlenwasserstoffgemisch C_5**

Die Verfasser beschrieben eine Bewertungsmethode der wichtigsten thermodynamischen Grössen (ΔH_r°; ΔS_r°; ΔG_r°) für den Syntheseprozess des Hexachlorpentadins aus Cis (Trans)-Piperylen; Cis (Trans)-Penten-2 Zyklopentan und Zyklopenten. Die Entropien und freien Gibbs-Energien für die Bildung der, an diesem Prozess beteiligten Faktoren, wurden durch das Verfahren der Gruppenbeiträge berechnet. Die Auswahl des Temperaturbereichs für diese Prozesse ist vom chemischen Gleichgewicht der aufeianderfolgenden Additionsreaktionen des Chlors (zu Piperylen, Penten und Zyklopentan), von der Zyklisierung der intermediären Verbindung C_5Cl_8 zu Oktochlorzyklopenten und der Entchlorung des Dekachlorzyklopentans und Oktochlorzyklopentans zu Hexachlorzyklopentadin, bedingt.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 101
D.K. 536. 7:547. 322

Z. Leszczynski, S. Kubica: **Reaktion des Methans mit Schwefel für die Herstellung des Schwefelkohlenstoffs im Adiabatesystem**

Aufgrund der thermodynamischer Daten und anderer Parameter wurden die optimalen Bedingungen für die Reaktion des Methans mit Schwefel erörtert. Im Verhältnis zum Adiabattesystem der Optimalreaktion, wurden die Adiabate der Konversion des einen oder anderen der Reaktanten im Falle der Varianten mit einer oder zwei Reaktionsetappen bewertet.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 107
D.K. 546. 265. 1; 661. 22

Fl. T. Bunuş: **Verhalten des Katalysators bei der Herstellung des Vinylchlorids**

Das Verhalten des Katalysators bei der Herstellung des Vinylchlorids erfolgte mit Hilfe radioaktiver Isotope. Die Bereitungsparameter wurden, beginnend mit der Adsorbtion auf dem Trägermaterial bis zur Wärmebehandlung bestimmt. Fortfahrend wurde das Verhalten des Katalysators im Synthesereaktor verfolgt und dessen Erschöpfungsgrad festgestellt. Im Hinblick auf die Bestimmung der Vergiftungsmöglichkeit des Katalysators wurde eine Untersuchung in bezug auf das Vorhandensein anorganischer Verunreinigungen im Synthesegas unternommen.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 113
D.K. 547. 322. 32: 66.097.3

A. D. Irod, R. Mihail: **Optische Untersuchungsmethoden der Übertragungsprozesse in der chemischen Ingenieurwissenschaft. I. Sichtbarmachung ohne Störung des untersuchten Mediums**

Vom kritischen Standpunkt werden die häufig verwendeten optischen Methoden für die Untersuchung der Übertragungsprozesse in der chemischen Ingenieurwissenschaft dargelgt. Erörtert werden die Verfahren, die eine Sichtbarmachung ohne Störung des untersuchten Mediums gestatten: Schlieren, Schatten, Interferometrie, Sichtbarmachung der Medien mit Doppelbrechnung, direktes Photographieren. Für die verschiedenen optischen Anordnungen werden entsprechende Schemas, ferner Aufnahmen aus der Quellenliteratur sowie eigener Forschungen zwecks Veranschaulichung verschiedener Prozesse der Wärme-und Massenübertragung vorgeführt.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 117
D.K. 66. 015.23/.24

R. Iatan: **Theoretische Betrachtungen in bezug auf den Gleitdurchwurf auf Blechsieben mit runden und viereckigen Öffnungen**

Es werden Berechnungsrelationen für die Grösse der Randgeschwindigkeit für die Beförderung der Körner auf Blechsieben im Verhältnis zur Korn-und Öffnungsgrösse und der Siebneigung ermittelt. Fortfahrend wird das Geschwindigkeitsprofil über die Öffnungsbreite analysiert.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 125
D.K. 621. 92

SOMMAIRE

D. DIMITROV, V. ANGHELOV, A. BADEV, V. BADEVA

L'oxydation en phase liquide des α-oléfines en présence du tri-n-propylborate 89

I. DRIMUŞ, R. DOBRE

La synthèse de la cyclohexylamine et du carbonate de cyclohexylamine 93

D. GOIDEA, Ş. ŞERBAN, D. SANDRU
C. FĂGĂRĂŞANU, M. COTIGĂ

Etude de la purification du formaldéhyde en système continu pour l'obtention des polyacétaux 97

I. MUJA, D. ANDREESCU
F. CONSTANTINIDE, GH. ANDREESCU

Considérations thermodynamiques sur le processus de synthèse de l'hexachlorepentadiène du mélange d'hydrocarbures C_5 101

Z. LESZCZYNSKI, S. KUBICA

La réaction du méthanol avec le soufre pour la production du sulfure de carbone en système adiabatique..... 107

R. VASILIU

L'utilisation des électrodes de Ti-PbO_2 à l'électrolyse des chlorures alcalins 111

FL. T. BUNUŞ

Le comportement du catalyseur à la fabrication du polychlorure de vinyl 113

A. D. IROD, R. MIHAIL

Méthodes optiques d'investigation des processus de transfert dans l'engineering chimique. I. Visualisation sans perturbation du milieu étudié..... 117

R. IATAN

Considérations théoriques sur le tamisage par glissement, sur les tamis en tôle aux yeux circulaires et carrés..... 125

GH. MANEA, D. DAVID

Mise en valeur du mélange propadiène-méthylacétylène obtenu comme produit secondaire à la pyrolyse des essences 131

D. Dimitrov, V. Anghelov, A Badev, V. Badeva: **L'oxydation en phase liquide des α-oléfines en présence du tri-n-propylborate**

On a étudié l'oxydation en phase liquide, à l'air, en présence du tri-*n*--propylborate, des oléfines suivantes: *n*-ondécène-1, *n*-dodécène-1 et *n*-tridécène-1. Une recherche fondamentale du processus d'oxydation a été effectuée dans le cas de l'oxydation de la *n*-dodécène-1, dans les conditions: intervalle de température 120—160°C, débit d'air 500 l/kg/h, durée 6 heures et concentration en ester borique 5%, poids (comme acide borique). A la température de 140°, la plus favorable pour le processus, ont aussi été oxydées l'*n*-dodécène et la *n*-tridécène-1. A L'aide de la chromatographie sur colonne, de l'analyse des groupes fonctionnels, de certaines méthodes chimiques et de la spectroscopie en IR, on a établi les caractéristiques des produits obtenus et on a indiqué que, dans les conditions données, on peut obtenir avec une grande sélectivité, par oxydation en phase liquide, des α-oléfines, des alcools non saturés et des α-oléfinoxydes.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 89
C.D. 66.094.3:661.715.3

I. Drimuş, R. Dobre: **La synthèse de la cyclohexylamine et du carbonate de cyclohexylamine**

La cyclohexylamine et ses sels présentent ces derniers temps, des domaines toujours plus variés d'applicabilité y compris leur utilisation comme inhibiteurs volatiles de corrosion à efficacité élevée. L'article analyse les principales méthodes de synthèse de la cyclohexylamine et de son carbonate décrites par la littérature et compare brièvement, du point de vue économique, les modalités d'obtention, afin de réaliser une éventuelle production de faible tonnage.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 93
C.D. 547.592.15

I. Muja, D. Andreescu, F. Constantinide, Gh. Andreescu: **Considérations thermodynamiques sur le processus de synthèse de l'hexachlorepentadiène du mélange d'hydrocarbures C_5**

On présente une méthode d'estimation des principales grandeurs thermodynamiques (ΔH_r° ; ΔS_r° ; ΔG_r°) pour le processus de synthèse de l'hexachlorepentadiène de la cis(trans)-pipérilène; cis(trans)-pentène-2 cyclopentane et le cyclopentène. Le calcul des entropies et des énergies libres Gibbs de formation des participants à ce processus a été réalisé par la technique des contributions de groupe.
Le choix du régime de températures pour ce processus est conditionné par l'équilibre chimique des réactions successives d'addition du chlore (à la pipérilène, au pentène et au cyclopentène), de cyclisation de l'intermédiaire C_5Cl_8 à l'octachlorecyclopentène et de déchloruration du décachlorecyclopentène et de l'octachlorecyclopentène à l'hexachlorecyclopentadiène.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 101
C.D. 536.7:547.322

Z. Leszczynski, S. Kubica: **La réaction du méthanol avec le soufre pour la production du sulfure de carbone en système adiabatique**

Sur la base des données thermodynamiques et d'autres paramètres, on a discuté les conditions optimums de la réaction du méthane avec le soufre. En rapport avec le système adiabatique de la réaction optimum, on a évalué les adiabatiques de la conversion de l'un et de l'autre des réactants, dans le cas des variantes avec une ou deux étapes de réaction.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 107
C.D. 546.265.1:661.22

Fl. T. Bunuş: **Le comportement du catalyseur à la fabrication du polychlorure de vinyl**

L'étude du comportement du catalyseur à la fabrication du chlorure de vinyl a été effectuée à l'aide des isotopes radioactifs. On a déterminé ainsi les paramètres de préparation de celui-ci, à partir de l'adsorption sur support jusqu'au traitement thermique. On a suivi ensuite le comportement du catalyseur dans le réacteur de synthèse et on a établi son degré d'épuisement. En vue de déterminer la possibilité d'empoisonnement du catalyseur, on a effectué une étude sur la présence des impuretés anorganiques dans le gaz de synthèse.

Rev. Chim. **24** nr. 2, 1973, p. 113
C.D. 547.322.32:66.097.3

A. D. Irod, R. Mihail: **Méthodes optiques d'investigation des processus de transfert dans l'engineering chimique. I. Visualisation sans perturbation du milieu étudié.**

On expose de façon critique, les méthodes optiques fréquemment utilisées pour l'investigation des processus de transfert dans l'engineering chimique.
On examine les techniques permettant la visualisation sans perturbation du milieu étudié: schlieren, ombres, interférométrie, visualisation des milieux biréfrigérants, photographie directe.
On donne des schémas correspondant aux différents arrangements optiques, des photographies provenant de sources bibliographiques et originales et on exemplifie la visualisation de certains processus de transfert thermique et de masse.

Rev. Chim. **24** nr. 2. 1973, p. 117
C.D. 66.015.23/24

R. Iatan: **Considérations théoriques sur le tamisage par glissement, sur les tamis en tôle aux yeux circulaires et carrés.**

Des relations ont été établies pour calculer la grandeur des vitesses limite de transport des granules sur les tamis en tôle, en fonction de la dimension des particules et des yeux et, respectivement, de l'inclinaison des tamis. On étudie ensuite le profil des vitesses par largeur des yeux.

Rev. Chim. **24**, nr. 2, 1973, p. 125
C.D. 621.92

D. Dimitrov, V. Anghelov, A. Badev şi V. Badeva
Institutul superior de chimie industrială şi metalurgie, Sofia

OXIDAREA ÎN FAZĂ LICHIDĂ A α-OLEFINELOR ÎN PREZENŢĂ DE TRI-*n*-PROPILBORAT

În ultimul timp se constată o reducere continuă a preţului de cost al α-olefinelor liniare obţinute prin diferite căi, dar cel mai mult prin telomerizare [1]. Ca atare este de la sine înţeles să se abordeze problema prelucrării lor chimice şi tehnologice.

Una dintre căile de transformare pe cale chimică a α - olefinelor superioare este obţinerea de combinaţii conţinînd oxigen. În legătură cu aceasta, un interes special reprezintă oxidarea directă a α - olefinelor cu aer, în fază lichidă.

Referitor la oxidarea în fază lichidă a α - olefinelor superioare au fost publicate numeroase lucrări. Massursky [2], oxidînd olefinele C_9 — C_{11} cu aer, în dizolvanţi neutri, folosind drept catalizatori săruri de mangan sau de cupru ale unor acizi graşi, la temperaturi relativ scăzute (80—135°C), obţine acizi şi combinaţii nesaturate. Celokian şi Lebedev oxidează cu aer la 120°C fracţiunea de olefine 240—260°C conţinînd catalizator de sodiu şi de mangan solubil pînă la obţinerea unor combinaţii hidroxilate [5].

Aceiaşi autori studiază influenţa acidului boric, cum şi a altor factori (temperatura 165°C), în timpul oxidării de tetradecenă-1 [4], şi obţin cu succes glicoli, combinaţii nesaturate şi chiar acizi. Başkirov şi colaboratorii [5, 6,] oxidează *n*-dodecena-l şi o fracţiune de olefine C_{14} — C_{18}, la 165°C, cu un amestec de azot şi oxigen (4% O_2), cu adaos de anhidridă borică, acid boric şi monobutilborat pînă la α - oxizi. Sidzuesy [7] efectuează oxidarea în fază lichidă a *n*-dodecenei - 1 cu oxigen, la 120—140°C, în prezenţă de peroxid de benzoil şi obţine 25% în greutate acizi carboxilici (ceto-, hidroxi - şi polimeri) şi 75% produse nesaponificabile (alcooli α, β - nesaturaţi şi saturaţi, cetone şi aldehide).

Din toate combinaţiile produse prin oxidarea olefinelor superioare citate, cele mai interesante pentru sinteza organică şi pentru obţinerea de diferiţi polimeri sînt alcoolii saturaţi şi nesaturaţi şi α - oxizii.

Pe baza celor arătate, noi am supus unele olefine superioare oxidării, în fază lichidă, cu aer, în prezenţă de tri-*n*-propilborat.

În acest scop noi am efectuat sinteza următoarelor olefine: *n*-undecenă - 1, *n*-dodecenă - 1, şi *n*-tridecenă -1,[8] prin deshidratarea în fază de vapori a alcoolilor corespunzători. Analiza produselor prin cromatografie de gaze a arătat 1,4—2,3% gravimetric impurităţi. Caracteristicile lor sînt prezentate în tabela 1.

Oxidările au fost efectuate prin barbotare într-un reactor cu funcţionare discontinuă, catalizatorul tri-*n*-propilborat a fost introdus în zona de reacţie în cantităţi echivalente la 5% greutate acid boric. Durata de oxidare a fost de 6 ore. Din oră în oră au fost luate probe, care, după un tratament adecvat, au fost supuse unei analize de grupe funcţionale, precum şi unor determinări de: indice de acid, indice de esterificare, indice de carbonil, indice de oxid, indice de hidroxid şi indice de iod [10]. În timpul experienţelor debitul de aer a fost menţinut constant, şi anume 50 l/kg/h [11].

Majoritatea analizelor au fost efectuate în cursul oxidării *n*-dodecenei-1. În cazul acestei hidrocarburi desfăşurarea procesului a fost controlată, de asemenea, determinînd conţinutul de olefină rămasă nereacţionată în produsul de oxidare. În acest scop, a fost folosită analiza cromatografică pe coloană, absorbant fiind Al_2O_3 (S = 210 m^2/g), iar elunat *n*-pentan [12].

În figura 1 se reprezintă cinetica de oxidare a hidrocarburii la temperaturi de 120—160°C. După cum se constată, viteza de oxidare este relativ redusă la temperaturi mai joase, dar creşte rapid cu creşterea temperaturii.

Din aceste curbe, prin metoda celor mai mici pătrate, s-au calculat consumurile maxime de olefine în timpul procesului de oxidare, la diferite temperaturi. Pe baza lor s-a determinat apoi, după Arrhenius, energia de activare în domeniul de temperatură studiat:

$$E = 6{,}58 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{cu } \delta = '3{,}94 \text{ şi } \alpha = 0{,}9968/P = 0{,}95$$

După ce s-a obţinut o caracteristică cinetică mai completă a oxidării *n*-dodecenei-1 şi a apreciat desfăşurarea proceselor de oxidare şi de polimerizare, s-a ales temperatura de 140°C ca fiind cea mai convenabilă pentru studiul următor al oxidării în fază lichidă a olefinelor superioare, cu adaos de borat.

Tabela 1

CARACTERISTICA OXIDĂRII α-OLEFINELOR

Nr. crt.	Olefine	M	Temperatura de fierbere °C/mmHg	d_4^{20}	n_D^{20}	Indice de iod
1	*n*-undecenă-l	154,26	87,9—89,2/12	0,7500	1,4302	164,0
2	*n*-dodecenă-l	167,88	89,5—90,5/12	0,7582	1,4313	148,7
3	*n*-tridecenă-l	182,33	91 —92,5/12	0,8094	1,4325	138,1

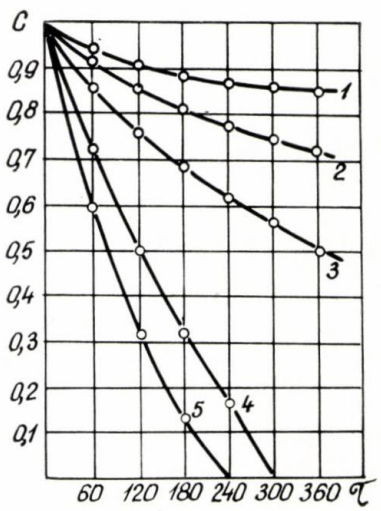


Fig. 1. Cinetice consumului da hidrocarbură în timpul oxidării în fază lichidă, în prezență de tri-*n*-propilboratului, la diferite temperaturi.

Pentru cele trei olefine s-a urmărit modificarea conținutului de compuși carboxilici, carbonilici și hidroxilici din produsul de oxidare (tabela 2).

În plus, s-a calculat raportul între valorile maxime ale indicilor de hidroxil obținute la cele trei hidrocarburi: *n*-undecenă-1, *n*-dodecenă-1; *n*-tridecenă-1 1,00: 1,13 : 1,25.

În modul acesta s-a observat o oarecare influență pozitivă a creșterii maselor moleculare.

Aceasta ar putea fi pusă în legătură cu ipoteza că în timpul oxidării se formează compuși cu masă moleculară de ordinul masei moleculare a hidrocarburii, care au rol de „inițiator" la formarea combinațiilor hidroxilice. Pentru o verificare a acestei ipoteze s-a urmărit raportul dintre conținutul procentual de oxigen total legat, pe unitate de timp, P și masa moleculară M. Prin metoda celor mai mici pătrate s-a stabilit relația strict liniară

$$P = 0{,}00018\ M.$$

Această relație vine în sprijinul ipotezei, însă ea nu trebuie să fie considerată drept o dovadă definitivă.

Pentru a face o caracterizare mai completă a compușilor formați în timpul oxidării, s-a pornit din nou de la *n*-dodecenă-1. Un produs de oxidare cu indice de aciditate 138,7 mg KOH/g a fost supus hidrolizei cu apă caldă pentru extragerea acidului boric legat. S-a efectuat separarea produselor saponificabile (tabela 3).

Produsele nesaponificabile au fost separate pe două căi: după prima metodă, pentru separarea compușilor hidrolixici formați, s-a aplicat o extracție repetată cu metanol 90%. În acest caz, totalul produselor de extracție nu a depășit 85—86%. S-a constatat, de asemenea, că mărirea raportului între agentul de extracție și produsele saponificabile = 0,31 : 1,00 în favoarea metanolului nu duce la mărirea gradului de extracție peste valoarea citată.

După a doua metodă, cu ajutorul cromatografiei pe coloană cu silicagel activat termic, de marca ACK, și folosind drept eluenți metanol și eter de petrol, s-a ajuns la o separare mai bună a hidrocarburii de alcool și cetonă. Cu toate acestea, noi ne-am oprit la prima metodă, fiind mai ușor de realizat în condițiile de lucru (tabela 3). În afară de determinarea cantității, produsele nesaponificabile au fost caracterizate și prin determinarea indicilor grupelor funcționale. Caracterizarea a fost completată prin ridicarea spectrelor în infraroșu, în strat subțire, dodecenei pure

Tabela 2

OXIDAREA OLEFINELOR ÎN FAZĂ LICHIDĂ, CU AER (DEBIT 500 l/kg/h, TEMPERATURA 140°C, ÎN PREZENȚĂ $(C_3H_7O)_3B$, ÎN RAPORT 5% gr. FAȚĂ DE ACID BORIC

Timp min.	Indice iod, In	Indice esterificare En	Indice carbonil, Cn	Indice aciditate, An	Indice hidroliză, Hn	Indice oxidare, On	Conținut în compusul oxidat, mol%		
							acizi	comp. carbonilici	comp. hidroxilici
	1. *n*-undecenă-1								
60	156,6	9,9	2,4	5,1	24,8/ 8,8		35,3	5,7	59,0
120	140,1	13,3	3,1	9,3	55,2/25,1		28,0	3,8	67,2
180	133,3	17,9	4,7	11,2	70,2/32,2		28,1	4,7	67,2
240	127,8	23,8	5,1	12,9	82,8/35,3		29,6	4,1	66,3
300	120,2	26,5	6,4	15,1	114,3/39,9		25,6	3,9	70,5
360	115,1	30,4	8,1	17,5	126,6/48,3		26,3	4,5	69,2
	2. *n*-dodecenă-1								
60	128,5	11,0	3,6	9,3	27,3/ 6,9		32,0	5,3	62,7
120	125,2	15,2	4,2	12,0	57,6/24,4		31,0	5,4	64,6
180	122,8	20,0	4,8	15,0	73,2/31,3		31,1	4,2	64,7
240	117,1	24,3	6,6	17,3	91,7/33,7		29,9	4,7	65,4
300	110,8	28,1	7,8	18,0	124,0/36,3		25,8	4,3	69,9
360	106,7	35,7	9,8	19,5	138,7/40,4		26,8	4,7	68,5
	3. *n*-tridecenă-1								
60	122,4	17,2	5,4	10,4	44,4/13,9		35,8	7,0	57,2
120	119,4	22,6	6,2	14,8	81,4/26,4		25,0	4,7	70,3
180	112,6	27,0	7,6	16,4	96,2/32,0		30,2	5,2	64,0
240	109,0	30,1	8,8	18,0	100,2/34,2		31,4	5,8	62,8
300	105,1	32,2	9,7	19,9	141,3/43,2		25,4	4,8	69,8
360	102,1	38,9	10,8	22,6	159,0/46,8		26,7	4,7	68,6

Tabela 3

SEPARAREA ŞI CARACTERIZAREA COMPUSULUI OXIGENAT OBŢINUT ÎN TIMPUL OXIDĂRII *n*-DODECENEI-L

1. Acid boric în apele de spălare după hidroliza compusului oxigenat	6,6% gr
2. Acizi solubili în apă, extraşi din ape de spălare An = 272,0 mg KOH/g	2,4% gr
3. Aicizi solubili în apă, separaţi din compusul de oxidare An = 184,0 mg KOH/g	2,7% gr
4. Alcooli şi cetone An = 0 Hn = 298,40 mg KOH/g En = 14,88 mg KOH/g Cn = 10,00 mg KOH/g In = 68,82 g I/100 g	44,0% gr
5. Hidrocarbură separată In = 139,58 g I/100 g An = 0 Cn = 0 Hn = 11,4 mg KOH/g En = 1,68 mg KOH/g	42,0% gr
6. Pierderi An = indice de acid Hn = indice de hidroxil En = indice de ester Cn = indice de carbonil In = indice de iod	2,3% gr

la o concentraţie de 100% (fig. 2), (I), a unui produs de oxidare nehidrolizat (II), a unui produs de oxidare hidrolizat (III) şi a unui amestec de alcool şi cetonă (IV).

Spectrele (I, II şi III) ilustrează încă o dată desfăşurarea produsului de oxidare. Comparînd spectrele I şi II se poate observa prezenţa unei benzi de intensitate medie şi a unui maxim la 1340—1383 cm^{-1} la produsul de oxidare nehidrolizat. Probabil că aceasta se datoreşte grupei OH esterificate de acidul boric. Faptul este confirmat în special prin spectrul produsului de oxidare (III) în care această bandă lipseşte însă există o bandă a grupei OH cu un maxim la 3 500 cm^{-1}, bandă care este mai pronunţată în spectrul IR al amestecului alcool — cetonă, ceea ce dovedeşte că grupa OH participă la legături de hidrogen intermoleculare. Aceste date, cum şi indicii de grupe funcţionale, duc la afirmaţia că în prezenţă de tri-*n*-propilborat sau eventual şi de alţi esteri ai acidului boric produsul de oxidare cu aer, în fază lichidă, a α - olefinelor superioare se desfăşoară cu o mare selectivitate şi randament superior în olefinoxizi şi alcooli.

Concluzii

S-a supus oxidării în fază lichidă, cu aer, şi în prezenţă de tri-*n*-propilborat, α-olefine de sinteză (2,3% gr. impurităţi). Procesul de oxidare a fost studiat în cazul *n*-dodecenei-1, efectuîndu-se experienţe în intervalul de temperatură 120—160°C şi cu un debit de aer de 500 l/kg/h.

Lucrîndu-se la temperatura de 140°C şi la un debit de aer de 500 l/kg/h, s-a urmărit variaţia în produsul de oxidare a conţinutului procentual al compuşilor carboxilici, carbonilici şi hidroxillici, în timpul oxidării

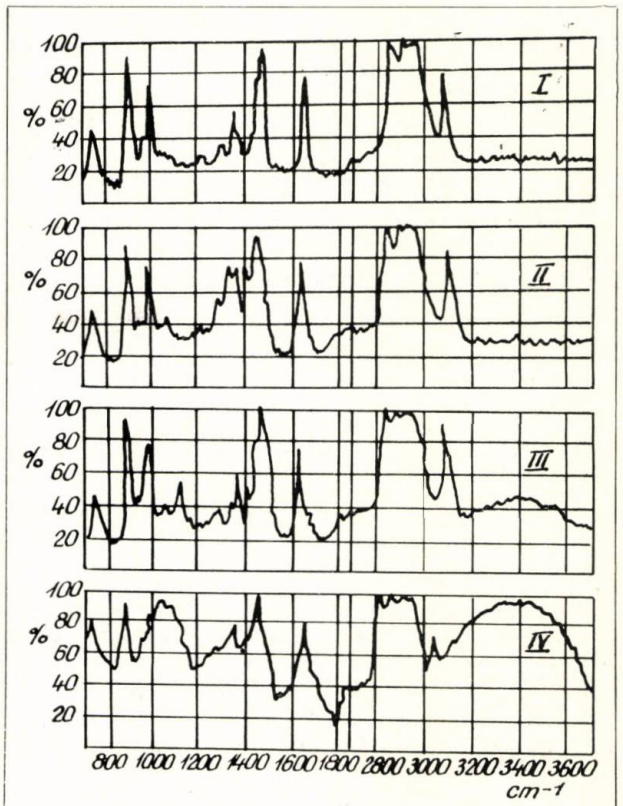


Fig. 2. Spectre în infraroşu:
I — dodecenă pură; *II* — compus oxigenat nehidrolizat; *III* — id. hidrolizzat; *IV* — amestec alcool-cetonă.

n-undodecenei, *n*-dodecenei, *n*-tridecenei-1. În cazul celor trei olefine s-a observat tendinţa de creştere considerabilă a indicilor de hidroxil, o dată cu creşterea maselor moleculare. Între procentul de oxigen total legat, pe minut şi masa moleculară a α-olefinei oxidate există o relaţie strict liniară şi anume:

$$P = 0{,}00018\ M$$

Produsul de oxidare obţinut din *n*-dodecenă-1 cuprinde mai multe grupe de compuşi. Pentru caracterizarea acestora, în afară de determinarea unor indici de funcţiune mai importanţi, s-au spectre în infraroşu. Interpretarea acestor date a dus la concluzia că în timpul oxidării α - olefinelor superioare, în fază lichidă, cu aer şi în prezenţă de tri-*n*-propilborat, se obţin cu mare selectivitate şi randament ridicat (la recircularea olefinei neoxidate) alcooli nesaturaţi şi α-olefinoxizi.

Bibliografie

1. Kiyto, I. Chem. 77, nr. 21, 1970, p. 71—73.
2. Mosypski, H. S. Docladî Mejdunarodnoi conferenţii po himiii himiceskoi promişlensoti nefti i prirodnogo gaza, Budapesta, 1962.
3. Celokean, E. V. Lebedev. sb. Gazokondenzatî i nefti, Athabad, 1968, p. 252—262.
4. Celokean, N. D. şi Lebedev, E. B. Neftehimia i neftepererabotka. resp. mejved. sb., vîp. 3, 1968, p. 129—134.
5. Başkirov, A. N. şi Pal, S. Dokl. Acad. Nauk, S.S.S.R., **128**, 1959, p. 1175.
6. Başkirov, A. N., Kamzolkina, E. V., Lodzik, C. A. şi Kamzolkin, V. V. Dokl. Acad. Nauk. S.S.S.R, **183**, nr. 5, 1968, p. 1077—1079.
7. Sidsuesi, J. Japan, Oil Chemists Soc, **11**, nr. 6, (1962).
8. Freidlin, V. Z. Sarf. Neftehimia, nr. 1, 1963, p. 10.
9. Dimitrov, D. I. Anghelov, V. Z. Boneva, V. M. Himia i industria, 7, 1972.
10. Geglielmo, M. Micrometodi per lidentificazione di sostanze organiche Rieti, Pip, Nobili, 1963.
11. Dimitrov, D. I., Anghelov, V. Z. Badev, A. T. Cb. dokladov naucin. sessi MHTI „Mendeleev", Moskova, 1971.
12. * * * Brevet american Nr. 3485879, 1969.

✧ ✧ ✧

CRONICĂ

Consfătuirea de medicină a muncii

Ministerul Sănătății, Direcția igienei și medicinei preventive și Comisia de medicina muncii în colaborare cu ministerele de resort au organizat între 23 — 25 noiembrie 1972 la Brașov, o consfătuire privind medicina muncii.

Lucrările conferinței au fost deschise de Dr. Barhard președintele Comisiei naționale de medicina muncii.

Dintre numeroasele referate prezentate, se menționează cele care s-au referit la problemele de medicină a muncii în industria chimică.

Dr. Sabău P. și Țepeluș P. au informat asupra investigațiilor patologice profesionale făcute la Fabrica de coloranți Colorom — Codlea.

S-au prezentat concluzii privind depistarea precoce a îmbolnăvirilor și măsurile tehnice și medicale necesare.

Problemele legate de profilaxia intoxicațiilor cu insecto-fungicide au constituit obiectul comunicării prezentate de Dr. Țintea C. și chim. Boac O.

Dr. Bozdoc I. și colaboratorii au expus concluzii cu privire la condițiile de muncă de la Uzina Solventul — Timișoara.

Un deosebit interes a prezentat comunicarea colectivului Dr. Zubac I. privind investigarea stării de sănătate a muncitorilor dintr-o întreprindere de prelucrare a plumbului.

Dr. Popa S., medic specialist în medicina muncii la C.C. Craiova a expus un referat privind controlul condițiilor de muncă și a stării de sănătate în întreprinderi chimice cu profil complex.

Discuțiile purtate, la care au participat specialiști din învățământul superior, institute specializate și întreprinderi, au întregit caracterul complex al consfătuirii.

Astfel, Prof. Dr. Manu propune ca în unele tehnologii din industria coloranților să se renunțe la sinteze pornind de la benzidină și utilizarea ca materii prime a sulfatului de benzidină, compus cu caracter mai puțin nociv.

Se recomandă ca anilina să aibe un grad de puritate mai avansat fără urme de β-naftilamino substanță cu caracter cancerigen.

Reținem ca o idee ce va trebui reluată și concluzionată, intervenția Dr. Nestorescu de la policlinica de boli profesionale a Institutului de medicină internă din București că tratamentul EDTA în intoxicațiile cu plumb este nu numai depășit, dar chiar greșit, întrucît odată cu eliminarea plumbului se elimină din organism Fe și alte metale vitale sănătății omului.

În intervenția sa, Prof. Dr. Suciu de la IMF — Cluj a arătat că a obținut rezultate pozitive în tratamentul intoxicațiilor cu mercur, utilizînd *n*-acetilpenicilină.

Asimilarea producerii în țară a *n*-acetilpenicilinei propusă la consfătuire, ar trebui să constituie o problemă ce trebuie rezolvată urgent la Fabrica de antibiotice — Iași.

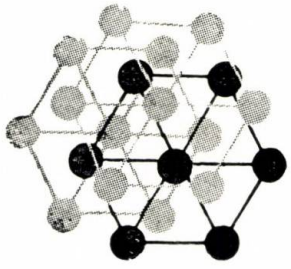
Față de stadiul actual al tehnicii, numeroși participanți au propus ca organele de resort ale Ministerului Sănătății să elaboreze de urgență noi concentrații maxime admisibile ale noxelor, CMA existente fiind depășite.

De asemenea, sistemul informațional al cadrelor de medici și toxicologi trebuie îmbunătățit. În această ordine de idei s-a expus părerea elaborării de către Ministerul Sănătății și ministerele de resort a unei serii de fișe de substanțe nocive.

În cadrul lucrărilor conferinței s-a atras atenția asupra necesității luării unor măsuri organizatorice în cadrul ministerelor de resort pentru ca activitatea de medicină a muncii să fie dusă la nivel de întreprindere prin coordonarea activităților serviciului de protecția muncii, laboratorului toxicologic și cabinetelor medicale.

În aceeași ordine de idei numeroși participanți au solicitat necesitatea reducerii formularisticii și intensificarea activității practice de igiena muncii și prevenirea accidentelor, integrarea organică a acestor activități în activitatea întreprinderii.

Concluziile consfătuirii au fost trase de adjunctul Ministrului Sănătății Dr. Calomfirescu care a subliniat odată mai mult necesitatea ca medicii din întreprinderi să nu fie medici curanți, ci medici de specialitate în problemele de igiena muncii, precum și necesitatea integrării organice a medicului cu activitatea toxicologului și a serviciului de protecția muncii.



I. Drimuş şi Romaniţa Dobre

SINTEZA CICLOHEXILAMINEI ŞI A CARBONATULUI DE CICLOHEXILAMINA

Ciclohexilamina şi derivaţii ei prezintă, în ultimul timp, domenii tot mai variate de aplicabilitate. Aceste substanţe sînt întrebuinţate în industria farmaceutică, alimentară şi de cauciuc, iar în ultimele două decenii drept substanţe de bază în sinteza unor inhibitori volatili de coroziune cu eficacitate ridicată.

Folosirea inhibitorilor de coroziune, în general, şi a inhibitorilor volatili de coroziune, în special, constituie o metodă modernă de protecţie a suprafeţelor. Utilizarea inhibitorilor de coroziune permite realizarea unei economii de timp şi de material, ceea ce a făcut ca din anul 1945, cînd a apărut primul inhibitor volatil pe piaţa mondială, şi pînă în prezent efortul de sinteză şi utilizare a acestora să fie în plin progres.

Lucrarea îşi propune să treacă în revistă principalele date de literatură privind sinteza ciclohexilaminei şi a carbonatului ei şi să compare pe scurt, din punct de vedere economic, metodele de sinteză.

Toate metodele de fabricare a ciclohexilaminei se bazează pe hidrogenare catalitică în prezenţa amoniacului. Aceste metode se pot grupa în felul următor:

1) hidrogenarea nitrobenzenului;
2) hidrogenarea anilinei;
3) hidrogenarea nitrociclohexanului;
4) hidrogenarea aminată a ciclohexanonei sau a unui amestec de ciclohexanol şi ciclohexanonă.

1. Hidrogenarea nitrobenzenului

Se poate executa cu ajutorul catalizatorilor pe bază de ruteniu [1], de metale din grupa fierului sau a oxizilor metalelor din grupele V şi VI, în condiţiile unei presiuni de 50 at şi 160—250°C [2]. Reducerea se poate efectua folosind halonitrobenzeni, prin trecerea acestora peste catalizatori de paladiu în prezenţă de acid acetic la 75—300°C [3].

2. Hidrogenarea anilinei

În general, prin reducerea anilinei pe toate tipurile de catalizatori şi, în special, pe cei de nichel se obţine un amestec de ciclo — şi diciclohexilamină [4,5]. W i n a u s [6] reduce anilina în prezenţa catalizatorilor metalici şi a oxizilor lor cu un randament de 80%. W e b b [7] foloseşte catalizatori de nichel şi ruteniu, iar recent în Japonia [8] se realizează hidrogenarea pe catalizatori de ruteniu şi paladiu. Reducerea anilinei în prezenţa catalizatorilor de ruteniu depuşi pe suporţi de Al_2O_3 la 150°C şi 7 at duce la un randament de 97,6% ciclohexilamină.

În fază gazoasă hidrogenarea se poate realiza la 210°C şi 180 at, în prezenţă de catalizator metalic de tip cobalt sau a unui amestec realizat din cobalt bivalent şi trivalent [9, 10]. Se pot realiza randamente de 90—98% prin reducerea anilinei, în prezenţă de oxid de cobalt activat cu hidroxid sau carbonat de magneziu şi stronţiu [11] la temperaturi de 120—170°C şi 230—240 at.

Anilina se poate reduce cu uşurinţă în prezenţă de cobalt şi nichel Raney la 160°C şi 250 at [12, 13]. Ciclohexilamina se poate obţine şi pe un catalizator de nichel Raney depus pe Al_2O_3, la o temperatură de 230°C [14].

Autorii sovietici [15] indică o schemă a instalaţiei pentru reducerea anilinei, obţinîndu-se un amestec de ciclo — şi diciclohexilamină.

De asemenea, se indică şi fluxul tehnologic al procesului de reducere în figura 2.

O instalaţie de laborator pentru sinteza ciclohexilaminei în fază gazoasă este indicată de autorii polonezi [16] şi este redată în figura 3.

Aceiaşi autori indică randamentele de reacţie, precum şi conversiile realizate folosind diferiţi catalizatori, date care se găsesc înscrise în tabela 1.

3. Hidrogenarea nitrociclohexanului

Nitrarea în fază gazoasă a ciclohexanului permite obţinerea cu randamente mari a nitrociclohexanului [17, 18]. Spre deosebire de hidrogenarea nitrobenze-

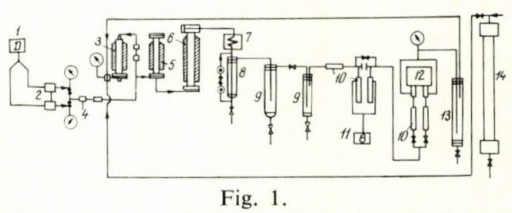


Fig. 1.

1 — dozator materie primă; *2* — pompă materie primă; *3* — aparat purificare hidrogen; *4* — supape de reţinere; *5* — vaporizator; *6* — reactor; *7* — refrigerent; *8* — vas recepţie distilat; *9* — separator picături; *10* — filtre; *11* — balanţă *12* — pompă pentru gazul recirculat; *13* — separator ulei; *14* — vas intermediar pentru hidrogen.

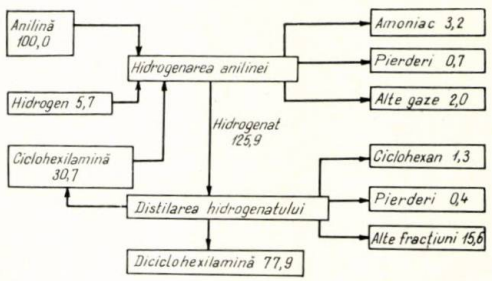


Fig. 2. Bilanţul de materiale şi fluxul tehnologic pentru sinteza ciclohexilaminei prin hidrogenarea anilinei.

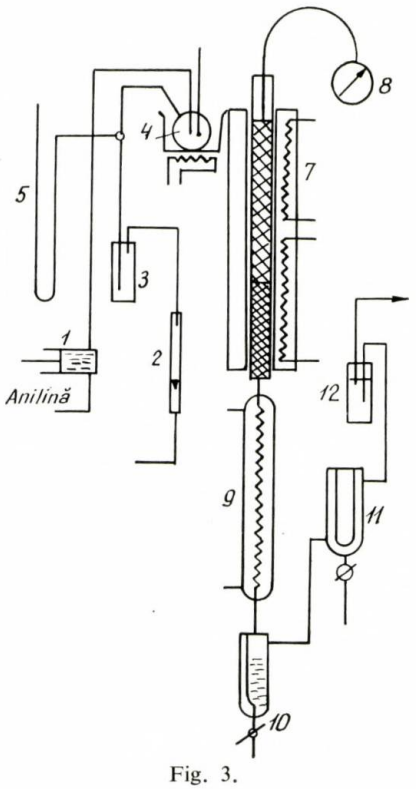


Fig. 3.

1 — pompă dozatoare; *2* — rotametru; *3* — vas-tampon; *4* — evaporator; *5* — manometru; *6* — reactor; *7* — rezistență încălzire; *8* — indicator de temperatură; *9* — refrigerent apă; *10* — colector; *11* — vas răcire CO_2 solid; *12* — vas separator cu acid sulfuric.

nului sau a anilinei, unde se pune problema utilizării temperaturilor și presiunilor ridicate, în vederea dezaromatizării, condiție care afectează legătura =C—N=, în cazul hidrogenării ciclohexanului procesul decurge cu ușurință și cu randamente ridicate în ciclohexilamină.

4. Hidrogenarea aminată a ciclohexanonei sau a unui amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă.

a. *Reducerea aminată a ciclohexanolului.*

Se poate executa amonoliza ciclohexanolului în prezență de hidrogen pe catalizator de nichel la 150°C și 15—20 at [19]. După îndepărtarea catalizatorului prin filtrare, se antrenează ciclohexanolul nereacționat cu vapori de apă, iar reziduul se alcalinizează, punîndu-se în libertate ciclohexilamină cu randament de 91%; se formează în proporție de 7% și diciclohexilamină. O aminare asemănătoare la 170—180°C, în prezență de catalizator de nichel depus pe silicagel sau amestec de nichel-aluminiu, este indicată într-un brevet american [20].

Aminarea se poate realiza și cu un catalizator de fier sinterizat la 250°C și 50 at, cu un raport de hidrogen: amoniac: ciclohexanol de 8:5,5:1, ducînd la un randament în amină primară de 65%. Recent, folosindu-se catalizator pe bază de cupru și zinc [21] cu un raport de materii prime de 4:1:1, respectiv amoniac: hidrogen: ciclohexanol, la 180—270°C și timp de contact 8 s, a fost obținută ciclohexilamina de către autorii japonezi [22].

Autori germani [23] descriu o metodă de obținere a ciclohexilaminei prin amonoliza, în prezență de hidrogen, a ciclohexanolului, folosind un catalizator cu următoarea compoziție: 91% cobalt, 5,5% mangan și 3,5% acid fosforic. Se lucrează la 50 at și la o temperatură de 170°C, reacția durînd 10 h. Se obține în acest mod ciclohexilamină cu un randament de 95%.

Un brevet englez [24] indică reducerea aminantă a fenolului ca metodă industrială de sinteză a ciclohexilaminei. Condițiile de sinteză, precum și deferitele încercări executate sînt redate în tabela 2.

b. *Reducerea aminantă a ciclohexanonei și derivaților ei.*

Reducerea aminantă a ciclohexanonei se poate realiza fie catalitic, fie avînd la bază o reacție de tip Leuckart.

În cazul în care reducerea se realizează catalitic, se folosesc drept catalizatori metale, cum ar fi: platina, zincul și nichelul, obținîndu-se randamente de 55—80%. [25—27].

Un brevet englez [28] prezintă fluxul tehnologic schematizat al sintezei ciclohexilaminei prin aminarea reductivă a ciclohexanonei. Instalația este redată în figura 4.

În reactorul *3* se încarcă ciclohexanonă și catalizator, iar hidrogenul și amoniacul sînt introduse printr-un ventil comun. Coloana *6* este folosită la comprimarea gazelor nereacționate (H_2 și NH_3), care astfel se separă și se recirculă. Coloana *11* realizează o distilare azeotropă în scopul îndepărtării apei. Azeotropul separat la partea superioară a coloanei

Tabela 1

CONȚINUTUL DE CICLOHEXILAMINĂ (CHA), DICICLOHEXILAMINĂ (DCHA) ȘI FENILCICLOHEXILAMINĂ (FCHA) LA HIDROGENAREA ANILINEI CU DIFERIȚI CATALIZATORI-RAPORT MOLAR, HIDROGEN: ANILINĂ = 15:1.

Catalizator	Temperatură, °C	Timp de contact, s	Conversie față de anilină, %	Conținutul în produs, %		
				CHA	DCHA	FCHA
NiO/Al_2O_3	190—200	3,5	98,2	30,8	51,5	1,5
NiO/Al_2O_3	190—200	1,2	87,0	17,8	17,4	36,4
NiO/silice	200	3,5	96,0	28,0	50,0	17,0
NiO/silice	200	1,2	85,3	21,3	24,2	34,7
Ni_2O_3/CaO	180	3,0	15,0	13,0	0,5	—
$CoO + CO_2O_3$/silice	200	3,5	75,0	30,0	16,5	21,0
$CoO + CO_2O_3/CaO$	200	3,0	92,9	80,5	8,8	1,6
Fe_2O_3/CaO	190	3,0	0	—	—	—

Tabela 2

Materii prime	Catalizator	Durata, h	Parametrii	Randament, %	Puritate, %
47,1 g fenol 40 ml soluţie amoniacală	3,8 g Rh — Al+ 0,2% Rh	23	60 psig 80—100°C	67,5	95
47,1 g fenol 40 ml soluţie amoniacală	10 g Rh — Al 5% + 1,07% Rh	6	60 psig 80—100°C	81,9	96
23,6 g fenol $H_2 : NH_3 = 3 : 2$	2 g Rh — C 5% + 0,4% Rh metalic	Pînă ce 86% din cantitatea teoretică de H_2 este absorbit	60 psig 90±5°C	96,6	—
41,1 g fenol $H_2 : NH_3 = 3 : 1$	4 g 2,5% Rh — Al + 0,2% Rh	—	28—63 psig şi 90—100°C	95	—

este introdus într-un separator lichid-lichid, unde apa este evacuată. Faza organică este separată la partea inferioară a coloanei şi este supusă unei noi distilări în coloana *20*, unde la partea superioară distilă ciclohexilamina, iar în blaz produsele secundare.

În condiţiile unei reduceri aminante pe baza unei reacţii de tip Leuckart, se obţine ciclohexilamina plecînd de la ciclohexanonă, formiat de amoniu, formamidă şi acid formic la 170—180°C, cu timp de contact de 4 ore şi cu un randament de 60—65% [29].

Autorii sovietici [30] descriu următoarea metodă de sinteză: se realizează un amestec de formamidă şi ciclohexanonă care se încălzeşte la 160—180°C şi se menţine la reflux timp de 7 h. În final se obţine un amestec format din 40% ciclohexilamină şi 13% diciclohexilamină.

Se pot supune reducerii şi derivaţi de ciclohexanonă, cum ar fi ciclohexanonoxima. Reducerea ciclohexanonoximei poate fi realizată în prezenţă de catalizatori pe bază de nichel sau cu substanţe de tip reducător, cum ar fi, de exemplu, $LiAlH_4$ sau BH_3 [31].

Reducerea a fost executată în prezenţă de nichel de 130°C şi 150 at, obţinîndu-se ciclohexilamină cu un randament de 73% [32]. O altă reducere a oximei a fost realizată în prezenţă de catalizatori speciali numiţi Urushibara-Ni la 76—100°C şi la o presiune de 53—92 at [33].

B r e i t n e r [34] se ocupă cu hidrogenarea oximelor la presiune scăzută, folosind metale din grupa platinei depuse pe cărbune şi compară vitezele de reducere a oximelor atunci cînd se folosesc diferiţi catalizatori şi solvenţi, datele obţinute fiind prezentate în tabela 3.

Viteza de absorbţie a hidrogenului în procesul de hidrogenare a oximelor pe diferiţi catalizatori este indicată în figura 5.

Se observă că există o perioadă iniţială de inducţie, care, de obicei, caracterizează catalizatorul de ruteniu. De asemenea, concomitent cu hidrogenarea se realizează şi o reacţie de hidroliză, randamentul reacţiei de hidrogenare în diferiţi solvenţi fiind prezentat în tabela 4.

În legătură cu sinteza carbonatului de ciclohexilamină literatura indică o singură metodă de obţinere [35—37], respectiv barbotarea bioxidului de carbon

Tabela 3

VITEZA DE HIDROGENARE (MLH_2/MIN) A CICLOHEXANONOXIMEI (400 MG) ÎN DIFERIŢI SOLVENŢI (100 ML) CU DIFERIŢI CATALIZATORI (300 MG) LA 25°C.

Solvent	5% Pd	5% Rh	5% Ru	5% Pt
Acid acetic	0,5	1,9	0,2	8,0
Apă	0,5	10,2	1,5; 5,2	b
NaOH 0,5 M apos	0,5	22,8	3,2; 8,0	b
HCl 0,5 M apos	0,45	2,1	0,2	24,0
Metanol	0,7	5,3	0,3	0,7
Dioxan	0	0	0	0

a — Prima porţiune de produs hidrogenat: b — catalizator otrăvit rapid

în ciclohexilamină pură sau dizolvată într-un solvent, cum ar fi tetraclorura de carbon, eterul sau cloroformul, cu condiţia ca solventul ales să nu solubilizeze carbonatul format. Reacţia are loc chiar în prezenţa

Tabela 4

RANDAMENTUL (%) AL CICLOHEXILAMINEI (CHA) ÎN PREZENŢA A DIFERIŢI SOLVENŢI ŞI CU CATALIZATOR DE RH/C.

SOLVENT	RANDAMENT, %
Apă, 400 ml	25
0,125 M NaOH, 400 ml	29
Amoniac apos conc, 400 ml	77
Metanol, 100 ml	48
Etanol, 100 ml	55
Metanol saturat cu amoniac, 100 ml	82

bioxidului de carbon atmosferic, dar decurge cu randament maxim în cazul în care se efectuează o răcire puternică a vasului de reacţie, deoarece carbonatarea este însoţită de degajări mari de căldură, care determină atît volatilizarea aminei din vas, cît şi descompunerea carbonatului, care este un produs instabil la temperaturi ridicate.

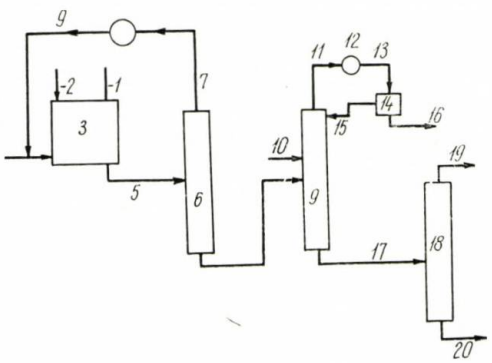


Fig. 4. Instalație-pilot pentru hidrogenarea ciclohexanonei:

1 — rezervor ciclohexanonă; *2* — rezervor catalizator; *3* — reactor; *4* — conductă alimentare hidrogen; *5* — conductă evacuare reactor; *6* — coloană comprimare; *7* — conductă transport NH_3 și H_2 nereacționat; *8* — conductă evacuare coloana *6* ; *9* — coloană distilare; *10* — țuț alimentare agent azeotropic; *11* — conductă evacuare azeotrop; *12* — schimbător de căldură; *13* — conductă de legătură; *14* — separator; *15* — conductă recirculare la coloana *9* ; *16* — conductă evacuare separator *14* ; *17* — conductă evacuare coloana *9* ; *18* — coloană distilare evacuare ciclohexilamină; *20* — conductă evacuare produse secundare.

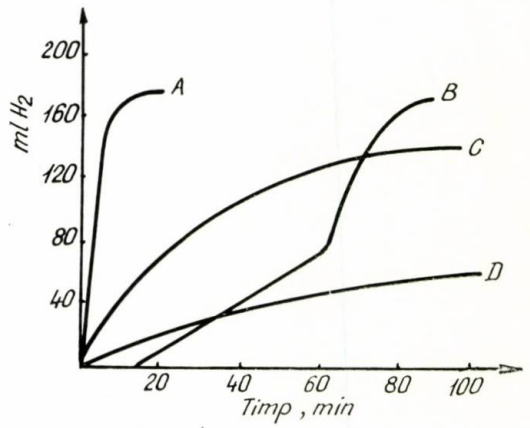


Fig. 5. Viteza de adsorbție a hidrogenului în procesul de hidrogenare a ciclohexanonoximei:

A — catalizator Pt în HCl 0,6 N; *B* — catalizator de Ru în H_2O; *C* — catalizator Pt în apă; *D* — catalizator de Pt în apă la care se adaugă ciclohexilamina.

Tabela 5

Mod de lucru	Condiții		Randament, %	Catalizator,	Coeficient de complexitate al procedeului	Cost materii prime și auxiliare	Preț cost CHA lei valută/t	Preț cost CCHA lei valută/t
	temperatura, °C	presiunea, at						
Hidrogenarea anilinei	150	250	80	cobalt	0,40	2 340	3 276	3 831
Aminarea reductivă a ciclohexanolului	200	200	79	metale grupa VII-a	0,30	4 200	5 460	6 015
Reducerea ciclohexanonoximei	90—95	50 ± 3	92	nichel Raney	0,30	2 543	3 306	3 861

CHA — ciclohexilamină; CCHA — carbonat de ciclohexilamină

Concluzii

Pe baza datelor din literatură s-a calculat prețul de cost al materiilor prime necesare fabricării ciclohexilaminei, din care s-a scăzut prețul produselor secundare recuperabile, cum ar fi diciclohexilamina. În costul final al produsului s-a introdus, pe lîngă valoarea materiilor prime, un coeficient de 30% reprezentînd manopera utilitățile și investițiile, precum și un coeficient care are în vedere complexitatea procesului indicat. Datele obținute sînt trecute în tabela 5.

Din valorile obținute prin acest calcul estimativ se poate aprecia că în cazul unei producții masive de ciclohexilamină, respectiv de carbonat de ciclohexilamină este interesantă metoda de hidrogenare a anilinei, iar pentru o producție de mic tonaj se poate lua în considerare metoda de hidrogenare a ciclohexanonoximei tehnice de calitatea a doua.

Bibliografie

1. Schröter, R. Methoden der organischen Chemie, Georg Thiem Verlag Stuttgart, **11**/1, 1957, p. 648.
2. * * * Brevet DAS 1091111, 1955.
3. * * * Brevet francez 1408530, 1965.
4. Sabatier, P. și Senderens, J. P. Compt. Rend., **138**, 1904, p. 457.
5. * * * Brevet DAS 11118777, 1959; Chem. Zentr., 1963, 8737.
6. * * * Brevet AP 2129631, 1938; Chem. Abstr. **32**, 1938, p. 8 439.
7. Webb, I. și Borcheradt, G. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1951, p. 752.
8. Nishimura, S., Shu T. și Hara, T. Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1966, p. 329.
9. Marek, C. Przemysl. Chem. **46**, 1967, p. 717.
10. * * * Brevet cehoslovac 98263, 1959.
11. * * * Brevet U.R.S.S. 115582, 1957.
12. Schröter, R. Methoden der organischen Chemie, Georg Thiem Verlag, Stuttgart, **11**/1, 1957, p. 687.
13. * * * Brevet Schwz. 294332, 1949.
14. * * * Brevet U.R.S.S. 112394, 1956.
15. Levin, S. Z., Dinner, D. S. și Kucinski, V. N. Khim. Prom., **8**, 1962, p. 566.
16. Cieslak, N., Kopensa, M. și Ostrowska, J. Przemysl. Chem., **46**, nr. 11, 1967, p. 660.
17. * * * Brevet britanic, 965419, 1958.
18. * * * Brevet S.U.A. 3173961, 1965.
19. Glasser, H. Methoden der organischen Chemie, Georg Thiem Verlag, Stuttgart, **11**/1, 1957, p. 127.
20. * * * Brevet S.U.A. 2626902, 1953.
21. Klinger, G. Neftekhimyii, **5**, 1965, p. 569.
22. Amote, J., Iware și Nakamura, J. Kogyo Kagaku Zasshi, **70**, 1967, p. 1 508.
23. * * * Brevet german 1272919, 1968.
24. * * * Brevet englez 1031169, 1965.
25. * * * Brevet francez 971429, 1951.
26. Zafiriadis, Z. și Mastagli, P. Compt. Rend. **236**, 1953, p. 295.
27. Kosst, A., Terentev, A. și Shvekhlimer, G. Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk, 1951, p. 150.
28. * * * Brevet englez 1050589, 1965.
29. Mousseron, N., Jacquier, J. și Zodgomi, R., Bull. Soc. Chem. France, 1952, p. 197.
30. Yurev, Yu și Kololitgna, Y., Vestnik Moskova Univ. **5**, ser. fiz. 2, 1950, p. 87.
31. Schröter, R. Methoden der organischen Chemie, Georg Thiem Verlag Stuttgart, **11**/1, 1957, p. 504.
32. Walter, C. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 5 185.
33. Schröter, R. Methoden der organischen Chemie, Georg Thiem Verlag, Stuttgart, **11**/1, 1957, p. 349.
34. Breitner, E. J. Chem. Soc., **6**, 1959, p. 2 918.
35. Nishimura, S. J. Chem. Soc. Japan **77**, 1956, p. 340.
36. Rhodes, C. A. Corrosion et Prévention Controle, **4**, 1957, p. 37—39, p. 42.
37. Nesmeianova, K. A. și Ghinsberg, S. A. Khim. Prom **3**, 1955, p. 26.

D. Goidea, S. Şerban, D. Sandru, C. Făgărăşanu şi M. Cotigă

Studiul purificării formaldehidei în sistem continuu pentru obţinerea poliacetalilor

Polimerii acetalici obţinuţi din compuşi cu grupe carbonilice constituie o grupă deosebit de interesantă a chimiei macromoleculare. Printre aceştia se citează, în primul rînd, homopolimerii şi copolimerii formaldehidei, a căror producţie începută de Du Pont în 1960 (5000 t/an) s-a diversificat şi s-a dezvoltat rapid în ultimii ani, în 1971 s-au obţinut peste 100 000 t polimeri acetalici — de trei ori mai mult decît în 1969. La această producţie au contribuit, în afară de instalaţiile aparţinînd firmei Du Pont şi instalaţiile construite între timp de alte societăţi: Celanese — SUA, Hoechst, BASF şi DEGUSSA — R. F. a Germaniei, SIR — Italia, Polyplastic şi Asahi — Japonia, precum şi acelea din U.R.S.S. [1].

Studierea polimerilor formaldehidei a fost începută de Staudinger [2] şi continuată de numeroşi cercetători din diferite ţări [3]. Pe baza studiilor făcute s-a stabilit că polimerii formaldehidei au o structură liniară, în care lanţul principal este format alternativ din atomi de C şi O, deci din legături C—O provenite din dublele legături carbonilice reactive.

Înainte de a se enumera principalele produse care rezultă din formaldehidă, prin procese de polimerizare sau policondensare, trebuie să se menţioneze că aceştia diferă după condiţiile în care formaldehida este supusă reacţiei, în soluţii apoase sau în stare anhidră [4].

a. Formaldehida dizolvată în apă formează metilenglicolul, care se poate dimeriza, oligomeriza sau polimeriza printr-un proces de policondensare.

Tipurile de produse rezultate prin policondensarea metilenglicolului sînt:

— glicolii polioximetilenici inferiori, care au un grad de polimerizare $n < 8$ şi un conţinut teoretic maxim de 93% CH_2O.

— paraformaldehida, cu gradul de polimerizare $n = 8$—100, conţinutul în CH_2O 95—98% şi temperatura de topire 120—170°C.

— alfapolioximetilena, cu gradul de polimerizare $n = 100$—200, conţinutul în CH_2O 98—99% şi temperatura de topire 170—180°C.

Aceştia sînt caracterizaţi prin prezenţa grupelor terminale hidroxilice, instabilitate termică, compoziţie variabilă şi grad de polimerizare neuniform. Grupele hidroxilice finale ale lanţului pot fi modificate prin esterificare la diacetaţi sau prin eterificare la compuşi metoxi, care au o stabilitate termică ridicată.

b. În cazul în care polimerizarea formaldehidei se face în condiţii anhidre, la temperaturi relativ joase şi în absenţă de impurităţi, se obţin produse macromoleculare cu greutate moleculară ridicată (gradul de polimerizare $n = 700$—3300), structură cristalină şi stabilitate termică remarcabilă, ceea ce face posibilă prelucrarea lor în filme, fire şi diferite obiecte.

Ţinînd seamă că formaldehida are o structură polară, polimerizarea se poate produce după un mecanism ionic, prin acţiunea agenţilor electrofili şi nucleofili, deci şi a apei şi, în general, a substanţelor cu o pereche de ioni neparticipanţi [5].

Ionii prezenţi în sistemul de polimerizare, proveniţi din impurităţile conţinute în formaldehida gazoasă (apa, metanolul, acidul formic, formiatul de metil, metilalul, bioxidul de carbon), acţionează atît ca agenţi de iniţiere, cît şi ca agenţi de transfer, micşorînd greutatea moleculară şi influenţînd în mod determinant calitatea polimerilor acetalici. Efectul cel mai pronunţat (de 20 ori mai mare decît al apei) îl are acidul formic şi bioxidul de carbon [6, 9].

Pentru limitarea efectelor nefavorabile ale impurităţilor, formaldehida gazoasă generată prin descompunerea termică a alfapolioximetilenei, paraformaldehidei, trioxanului, hemiformalilor sau prin condensarea parţială a apei din amestecurile CH_2O gaz-H_2O se supune unei purificări riguroase, reducîndu-se conţinutul de impurităţi sub 0,05% [7].

Aplicarea metodelor de purificare fină a formaldehidei — absorbţia impurităţilor în solvenţi selectivi, adsorbţia pe alumină sau site moleculare, evaporarea şi condensarea repetată şi condensarea pe suprafeţe reci — au ca principal inconvenient formarea unor cantităţi mari de polimeri inferiori (30—45% din formaldehida introdusă) care duce la o funcţionare discontinuă a instalaţiei şi la scăderea randamentului procesului.

De aceea, în cadrul lucrărilor elaborate s-a selecţionat procedeul purificării monomerului brut prin condensarea impurităţilor pe suprafeţe reci, în scopul realizării funcţionării continui, al purificării avansate a formaldehidei, al formării unei cantităţi reduse de polimeri inferiori şi al obţinerii unor polimeri acetalici de calitate corespunzătoare [8].

În etapa de dezvoltare a procesului de purificare în sistem continuu a formaldehidei au fost necesare numeroase experimentări pentru găsirea condiţiilor optime şi stabilirea soluţiilor aplicative pentru ca performanţele la faza de purificare să fie reproductibile, iar la faza de polimerizare calitatea polimerilor să fie constantă şi corespunzătoare.

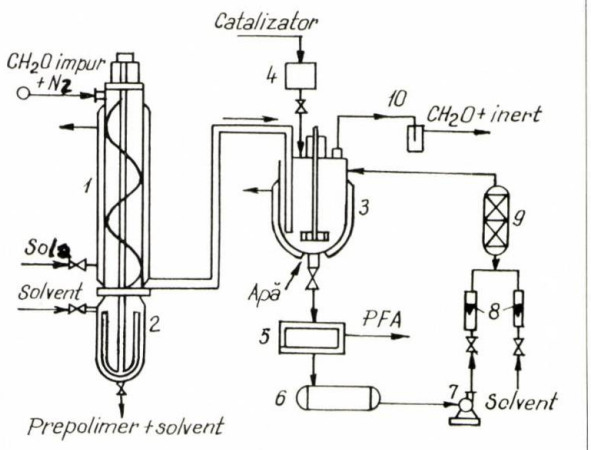


Fig. 1.

Instalația experimentală

a. *Aparatura*

Instalația experimentală (fig. 1) a fost constituită în forma finală din următoarele aparate:

— aparatul de purificare fină a formaldehidei brute *1*, construit ca un recipient cilindric, vertical, prevăzut în exterior cu manta de răcire cu solă și în interior cu un dispozitiv de radere. La partea inferioară a fost fixat un vas cu agitator *2* pentru colectarea și evacuarea prepolimerilor; — reactorul de polimerizare *3* cu agitator tip turbină și răcire cu apă; — vasul de dozare a catalizatorului *4*— centrifuga cu funcționare continuă *5* pentru filtrarea poliformaldehidei; — rezervorul *6* pentru colectarea solventului în vederea reciclării la polimerizare sau la recondiționare; — pompa de reciclare a solventului *7*; — debitmetrele pentru măsurarea solventului reciclat și proaspăt *8*; — turnul de uscare a solventului cu alumină sau site moleculare *9*; — recipientul de închidere hidraulică la ieșirea gazelor din reactor *10*.

b. *Funcționarea instalației*

Formaldehida gazoasă impură avînd în medie o concentrație de 98—99%, generată prin piroliza alfapolioximetilenei sau prin condensarea parțială a produsului de la evaporarea soluțiilor concentrate, amestecată cu o cantitate determinată de azot sau alt gaz inert, a fost introdusă continuu la partea superioară a purificatorului *1*.

Amestecul de monomer impur — gaz inert a fost trecut prin purificatorul descris, în contact cu pereții acestuia, răciți cu solă pînă la o temperatură de —14 —17°C. Vaporii de apă, care sînt componentul principal al impurităților din amestec, împreună cu cantități mai mici de metanol și acid formic, s-au condensat în acest mod pe pereții răciți ai purificatorului, formînd un film de lichid descendent, în care s-a dizolvat formaldehida, rezultînd în prima etapă soluții concentrate cu metilenglicol. În etapa următoare s-a produs policondensarea acestora sub acțiunea temperaturilor scăzute, obținîndu-se cantități variabile de polimeri inferiori, denumiți prepolimeri. Pentru ca prepolimerii să nu se fixeze pe pereții purificatorului, aceștia au fost îndepărtați cu ajutorul dispozitivului de radere și trecuți în vasul colector cu agitator *2*, suspendîndu-se într-un solvent, iar suspensia s-a evacuat apoi cu ușurință din sistem. Ulterior, prepolimerul a fost separat din suspensie și supus unor prelucrări, în scopul valorificării formaldehidei.

Pentru evitarea depunerii prepolimerilor pe dispozitivul de radere, axul acestuia a fost încălzit cu ulei sau apă la temperatura de 70—80°C.

Monomerul purificat în modul descris a fost condus de la partea inferioară a purificatorului, la reactorul de polimerizare *3* prevăzut cu un agitator tip turbină, pentru dispersarea rapidă a formaldehidei gazoase în masa de solvent, în care s-au introdus cantități dozate de catalizator din vasul *4*.

Suspensia de polimer scoasă continuu din reactorul *3* a fost supusă centrifugării în centrifuga *5*. Poliformaldehida rezultată a fost spălată și trecută la instalația de stabilizare, iar solventul s-a acumulat în rezervorul *6*, din care s-a transportat cu pompa *7* la reactorul *3* sau la recondiționare.

Amestecul formaldehidă nereacționată-azot a fost evacuat prin închiderea hidraulică *10* și trecut la faza de absorbție a formaldehidei.

3. Studiul sistemului de purificare a formaldehidei prin policondensare parțială pe suprafețe reci

Așa cum s-a arătat, temperaturile scăzute favorizează reacțiile de policondensare a formaldehidei la polimeri inferiori, cu grupe terminale hidroxilice, care fixează apa și alte impurități din monomer.

Purificarea monomerului putînd fi îmbunătățită prin intensificarea răcirii și mărirea suprafeței de contact, s-au studiat, în special, influența temperaturii peretelui purificatorului, timpului de răcire și suprafața de răcire asupra formării prepolimerilor și purificării formaldehidei.

Pentru delimitarea temperaturii pereților reci ai purificatorului pe care urma să se facă policondensarea parțială a formaldehidei, s-au calculat punctele de rouă ale umidității din formaldehida gazoasă și s-au reprezentat grafic în figura 2.

Din această figură se constată că pentru a se realiza o concentrație a formaldehidei de minimum 99,9%, cît este necesară la polimerizare, urmează să

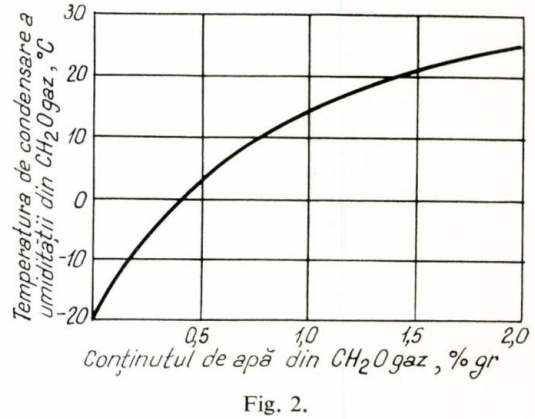


Fig. 2.

se facă răcire sub —14°C, dar la o temperatură superioară temperaturii de lichefiere a formaldehidei. În realitate, procesul este mult mai complex, deoarece transferul de căldură de condensare și de polimerizare care are loc concomitent cu transferul de masă, în principal la condensarea umidității și la policondensarea formaldehidei, se face în condițiile existenței unui gradient de temperatură apreciabil de-a lungul purificatorului și în stratul de prepolimer aderent pe pereți, consecința fiind variația între anumite limite a gradului de policondensare și a compoziției prepolimerului.

Aparatul descris, folosit pentru purificarea fină a monomerului brut, a rezultat după numeroase modificări și adaptări ale schemei și fluxului de la purificare — polimerizare. Principala dificultate apărută a fost depunerea de polimeri care cauzau înfundarea și scoaterea din funcțiune a instalației. Cu sistemul descris s-au realizat la faza de purificare — respectiv de prepolimerizare a formaldehidei, o funcționare continuă a aparatului, un randament ridicat în monomer purificat și o puritate avansată și reproductibilă a formaldehidei, iar la faza de polimerizare un polimer acetalic cu greutatea moleculară ridicată.

În cele ce urmează se descriu rezultatele obținute în cadrul studiului influenței principalilor parametri de la purificarea formaldehidei gazoase.

a. *Influența impurităților din monomerul brut*

La experiențele efectuate s-a lucrat cu monomer brut provenit din diferite surse, așa cum s-a menționat anterior, și s-a urmărit stabilirea influenței conținutului de apă din formaldehida gazoasă asupra prepolimerizării.

În figura 3 este prezentată relația dintre valoarea umidității din monomerul brut supus purificării și cantitatea de prepolimer format. Din aceasta reiese că are loc o creștere rapidă a cantității de formaldehidă prepolimerizată dacă puritatea monomerului este sub 99% CH_2O.

În cazul monomerului cu concentrația de 98,6—99,2% generat din alfapolioximetilen s-a reușit ca prepolimerizarea să fie minimă, și anume 6—10% din CH_2O introdusă la purificare.

b. *Influența temperaturii pereților purificatorului*

În altă serie de experiențe s-a variat temperatura de răcire a pereților purificatorului, realizîndu-se anumiți gradienți de temperatură, determinați de folosirea unui singur purificator sau a mai multor aparate de purificare montate în serie. Temperatura pereților a fost variată între 0 și —15°C, așa cum se vede și din figura 4. Din aceasta rezultă că la temperaturi ale peretelui purificatorului relativ mai ridicate (0... —5°C), se formează cantități mai mici de prepolimer (9—12%), dar în acest caz calitatea poliformaldehidei obținute la faza următoare a procesului este nesatisfăcătoare.

Calitatea polimerului s-a apreciat după valoarea viscozității inerente a soluțiilor de poliformaldehidă (0,5%) în dimetilformamidă cu 1% difenilamină, la temperatura de 150°C. Valori mai ridicate ale viscozității inerente a soluțiilor de poliformaldehidă, și

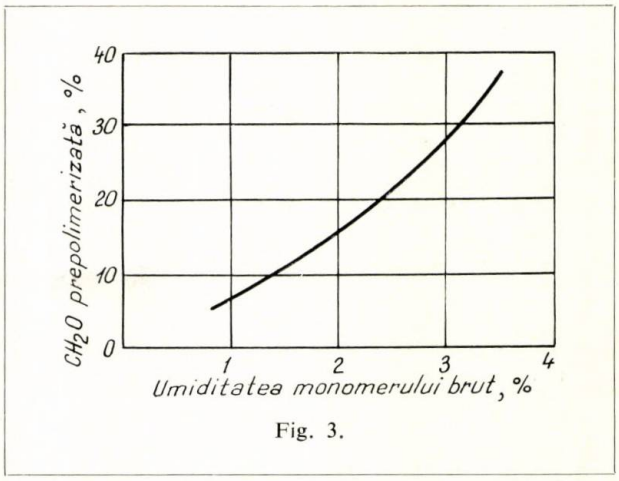


Fig. 3.

anume 0,7—0,9, și deci greutăți moleculare mai mari ale polimerului acetalic se obțin la temperaturi ale peretelui purificatorului de circa —15°C. În aceste condiții cantitatea de prepolimer formată a fost de maximum 15% din formaldehida introdusă la purificare.

Se remarcă, în general, că cu cît este mai apropiată temperatura peretelui purificatorului de temperatura de lichefiere a formaldehidei (—19,2°C), cu atît monomerul prepolimerizează într-o proporție mai mare, puritatea monomerului este mai bună și greutatea moleculară a polimerului este mai mare.

c. *Influența debitului de formaldehidă*

Debitul de formaldehidă introdusă în purificator determină modificarea vitezei liniare a gazelor și — ceea ce este mai important — timpul de contact dintre CH_2O gaz și filmul de soluție de formaldehidă descendent de pe pereții purificatorului, în care are loc policondensarea metilenglicolului și formarea prepolimerilor.

Relația dintre debitul de formaldehidă raportat la suprafața de răcire și cantitatea de prepolimer format este reprezentată prin curba din figura 5. Datele au fost obținute prin folosirea unui monomer brut cu concentrația de 96,8%, provenit de la piroliza alfapolioximetilenei și avînd o temperatură de răcire a peretelui purificatorului de —15°C.

Din diagramă rezultă că prin creșterea debitului de formaldehidă, prepolimerul format scade pînă la

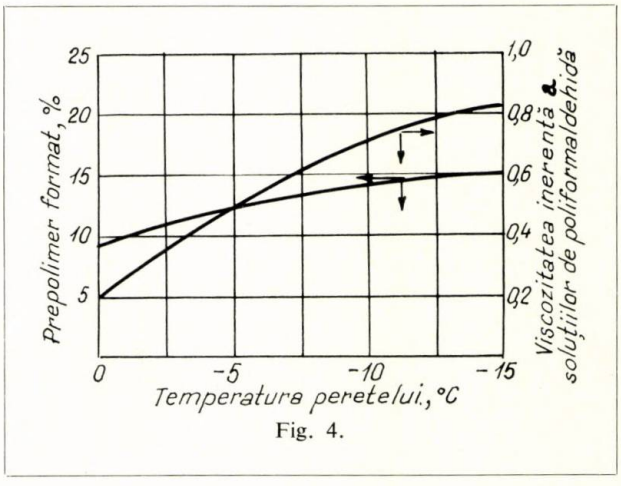


Fig. 4.

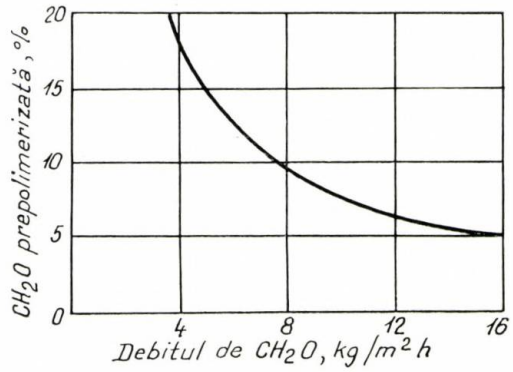


Fig. 5.

o valoare de circa 6%. Invers, prin micşorarea debitului respectiv, şi deci prin mărirea timpului de reacţie, creşte cantitatea de prepolimer formată. Pentru stabilirea debitului optim trebuie să se aleagă acele condiţii de lucru care să corespundă, în acelaşi timp, la o cantitate de prepolimer cît mai redusă şi la un polimer care să aibă viscozitatea inerentă 0,5—0,6.

La procedeul de purificare studiat, o mare importanţă a prezentat-o sistemul de radere a prepolimerilor, deoarece prepolimerii depuşi pe pereţi înrăutăţesc transferul de căldură şi conduc la micşorarea temperaturii peretelui, modificîndu-se astfel continuu viteza de policondensare, gradul de purificare şi greutatea moleculară a prepolimerului. Aceştia dau procesului un caracter de instabilitate care cauzează înfundarea şi scoaterea din funcţiune a purificatorului. Prin aplicarea raderii şi evacuării continue din sistem a prepolimerilor formaţi, s-au putut realiza, însă, atît stabilitatea procesului, cît şi continuitatea funcţionării sistemului de purificare.

4. Concluzii

Experimentările efectuate în legătură cu purificarea fină a formaldehidei obţinută prin piroliza alfapolioximetilenei sau prin condensarea parţială a apei din amestecurile vapori de apă — formaldehidă rezultate la evaporarea soluţiilor concentrate au condus la realizarea unui proces continuu de purificare. Procedeul definitivat s-a bazat pe trecerea formaldehidei gazoase, conţinînd impurităţi (vapori de apă, acid formic, metanol, metilal etc.) provenite din materia primă, peste suprafeţe răcite la circa —15°C.

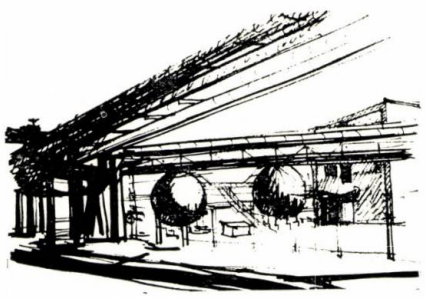
Suprafeţele răcite au avut rolul de a răci formaldehida gazoasă impură şi de a prelua căldura de condensare a impurităţilor şi aceea de polimerizare a 6—10% din formaldehidă. Polimerii inferiori ai formaldehidei au înglobat şi cea mai mare parte de impurităţi, încît cu formaldehida monomeră rezultată s-au putut obţine polimeri acetalici de calitate corespunzătoare.

Procesul elaborat a apărut în final ca o asociere a două operaţii: policondensarea parţială a formaldehidei în prima etapă la polimeri inferiori, care a avut ca urmare realizarea purităţii avansate a monomerului, şi polimerizarea formaldehidei în etapa a doua la produşi stabili cu greutate moleculară ridicată.

Sistemul de purificare elaborat a asigurat funcţionarea continuă a instalaţiei şi recuperarea polimerilor inferiori care pot fi valorificaţi ulterior, îmbunătăţindu-se indicatorii tehnico-economici ai procesului.

Bibliografie

1. Letort, M. şi Vergne, T. Chim. Ind., **103**, nr. 20, aug., sept. 1970, p. 2 629.
2. Staudinger, H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin, 1932.
3. Walker, S. F., Formaldehyde — Reinhold Publishing, New-York, 1953.
4. * * * Encyclopedia of Polymers, Science and Technology.I, Interscience Publishers, New-York — London — Sydney, p. 609—628.
5. Schweitzer, C. E., Mac Donald, R. N. şi Pundenson, J. O. J. Appl. Pol. Sc., 1, 160, 1959; Jaaks, V. şi Kern W. Makromol, Chem. **62**, 1, 1963.
6. Langsdorf, W. P. Jr., Mac Donald R. B. şi Schweitzer, C. E. (E. I. du Pont de Nemours) Patent S.U.A. 3017389, 1962; Enikolopian N. S., J. Pol. **58**, 1301, 1962; Machacek Z., Mejzlik, J. J. şi Pac, J., Visokomolecul. Soedin **3**, 1961, p. 1421.
7. Mac Donald, R. N. (E. J. du Pont de Nemours), Patent S.U.A., 2768994, 1956 şi 2828286, 1958; Goodman, H. H. Jr., (E. I. du Pont de Nemours), Patent S.U.A., 2994687, 1961.
8. Goidea, D., Mazanek, E., Sandru, D., Cotigă, M., Nicoară, T. şi Făgăraşanu C. Brevet rom. 43501, 1964.
9. Niculiu, C., Schlosser, L. şi Goidea, D. Mat. plastice, **4**, nr. 6, 1967, p. 275—277.



I. Muja, D. Andreescu, F. Constantinide şi Gh. Andreescu

Consideraţii termodinamice cu privire la procesul de sinteză a hexaclorciclopentadienei din amestecul de hidrocarburi C_5

Materia primă utilizată la sinteza hexaclorciclopentadienei, intermediar cu multiple utilizări tehnice, poate fi un amestec de hidrocarburi C_5. Dintre componenţii acestuia, menţionăm *cis* (trans)-pentena-2; *cis* (trans)-piperilena, ciclopentena şi ciclopentanul, care la fel ca *n*-pentanul, pot duce la hexaclorciclopentadienă.

Sinteza hexaclorciclopentadienei din aceste componente implică un mecanism de reacţie ale cărui etape principale constau din reacţii de adiţie de clor, substituţie de hidrogen prin clor, dehidroclorurare, ciclizare şi declorurare [1]. Este probabilă formarea intermediarului $C_5H_2Cl_{10}$ din pentenă-2 şi piperilenă, cu care se petrec apoi reacţii de dehidrogenare şi ciclizare.

S-a considerat utilă studierea principalelor aspecte termodinamice ale acestor etape prin care se realizează sinteza hexaclorciclopentadienei, cît şi a reacţiilor secundare, în scopul determinării condiţiilor de reacţie care favorizează procesul.

Călduri şi entropii de reacţie

Literatura de specialitate este lipsită de date referitoare la căldurile şi entropiile de formare a compuşilor cloruraţi ce se formează în procesul de sinteză a hexaclorciclopentadienei din fracţiune C_5.

Estimarea căldurilor de formare a compuşilor cloruraţi ce ar rezulta din fiecare componentă a fracţiunei C_5 s-a realizat cu ajutorul metodei energiilor de legătură [2], incluzîndu-se, unde este cazul, şi energiile de conjugare, rezonanţă şi tensionare [3]. Pentru aproximarea entropiilor de formare s-a elaborat o metodă care implică două etape:

a) calculul entropiei S^0_{298} a unui compus ipotetic de tipul $C_m H_n (CH_3)_x$ cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta S^0 f_{298} = S^0_{298}\ \text{comp.} - m\, S^0_c - \frac{n}{2} S^0_{H_2} - x\, S^0_{CH_3} \qquad (1)$$

b) de la valoarea S^0_{298} pentru compusul $C_m H_n (CH_3)_x$, prin aplicarea corecţiei de substituţie a grupelor $-CH_3$ cu $-Cl$ [4], se ajunge la valoarea S^0_{298} a produsului clorurat $C_m H_n Cl_x$. Mărimea $\Delta S^0 f$ pentru compuşii ipotetici s-a calculat prin tehnica contribuţiilor de grup, din datele raportate de Souders [5] pentru fragmentele structurale parafinice, cicloalifatice C_5—C_6, olefinice şi aromatice.

În tabela 1 se prezintă căldurile şi entropiile de formare calculate de autorii acestui studiu cît şi valorile raportate de alţi autori sau calculate prin alte metode.

Tabela 1

VALORILE CĂLDURILOR ŞI ENTROPIILOR DE FORMARE A REACTANŢILOR ŞI PRODUSELOR DE REACŢIE PREZENTE ÎN PROCESUL DE SINTEZĂ A HEXACLORCICLOPENTADIENEI DIN FRACŢIUNEA C_5.

Compusul chimic	$\Delta H^0_{f\,298}$ kcal/mol	$S^0_{f\,298}$ (col/mol. K)
cis C_5H_8	19,0; 18,7*	77,2; 77,5*
trans C_5H_8	18,6*	76,2; 76,4*
cis C_5H_{10} (2)	— 6,7	82,7 —
trans C_5H_{10} (2)	— 7,59	81,8; 79,9**
ciclo C_5H_8	8,3; 8,1*	71 ; 69,8**
ciclo C_5H_{10}	—18,4; —18,3*	70,5; 70,7*
$C_5H_8Cl_2$	—15; —14,8**	94,7; 94,8**
$C_5H_{10}Cl_2$	—45,2; —46**	93,3 —
ciclo $C_5H_8Cl_2$	25,5; 26,4**	82,7; 84,2**
$C_5H_8Cl_4$	—48,6	105,6
$C_5H_2Cl_{10}$	—60,6	149,5
C_5Cl_8	6,5	137
ciclo C_5Cl_8	— 7,7	127,3
ciclo C_5Cl_{10}	—41,5	136
ciclo C_5Cl_6	21,3	118,55
ciclo C_6Cl_{10}	—23,8	141,44
ciclo C_6Cl_6	14,1	118,9
C_2Cl_4	— 2	86,95
C_2Cl_6	—35,8	99,16
C_4Cl_6	16,5	116,5

* Handbook of Chemistry and Physics (1963)
** Valori calculate prin metoda Anderson [5]

Cunoscîndu-se valorile căldurilor şi entropiile de formare ($\Delta H^0_{f\,298}$ şi $S^0_{f\,298}$), cu ajutorul regulii lui Hess s-au pus în evidenţă mărimile $\Delta H^0_{r\,298}$ şi $\Delta S^0_{r\,298}$ pentru reacţiile de adiţie (*A*) şi de substituţie cu clor (*B*), de dehidroclorurare (*C*), de ciclizare (*D*) de declorurare (*F*) şi de clorocracare (*F*) (tabela 2). Din datele prezentate în tabela 2 rezultă exotermicitatea reacţiilor de adiţie a clorului la dublele legături $\rangle C = C \langle$ şi de substituţie a hidrogenului cu clor.

Efectul termic al reacţiilor de adiţie a unei molecule de clor la dublele legături conjugate şi la dubla legătură $\rangle C = C \langle$ din ciclopentenă este de —33,6 kcal/mol. Se constată că adiţia unei molecule de clor la pentenă-2 eliberează o cantitate mai mare de căldură (—37,61 kcal/mol) ceea ce este în concordanţă cu comportarea diferită în unele reacţii a dublelor legături conjugate şi a legăturii $\rangle C = C \langle$ angajată într-un ciclu.

Substituţia unui atom de hidrogen prin clor eliberează circa 24,5 kcal, astfel că reacţiile *B* 1—4 la care participă 7—10 molecule de clor sînt puternic exotermice.

Tabela 2

CĂLDURILE ŞI ENTROPIILE PRINCIPALELOR REACŢII CE AU LOC ÎN PROCESUL DE SINTEZĂ A HEXACLORCICLOPENTADIENEI DIN FRACŢIUNEA C_5.

Tipuri de reacţii	Cod	$\Delta H^0_{r\ 298,1}$ k cal/mol	$\Delta S^0_{r\ 298,1}$ cal/mol °K
Reacţii de adiţie			
$C_5H_8 + Cl_2 \rightleftarrows C_5H_8Cl_2$	A_1	—33,6	—35,88
$C_5H_8 + 2Cl_2 \rightleftarrows C_5H_3Cl_4$	A_2	—67,25	—78,4
tr $C_5H_{10} + Cl_2 \rightleftarrows C_5H_{10}Cl_2$	A_3	—37,61	—42,11
ciclo $C_5H_8 + Cl_2 \rightleftarrows$ ciclo $C_5H_8Cl_2$	A_4	—33,6	—41,97
Reacţii de substituţie			
$C_5H_8Cl_2 + 7Cl_2 \rightarrow C_5H_2Cl_{10} + 6HCl$	B_1	—177,6	79
$C_5H_{10}Cl_2 + 8Cl_2 \rightarrow C_5H_2Cl_{10} + 8HCl$	B_2	—191,88	160,3
ciclo $C_5H_8Cl_2 + 8Cl_2 \rightarrow$ ciclo $C_5Cl_{10} + 8$ HCl	B_3	—192,48	157,46
ciclo $C_5H_{10} + 10Cl_2 \rightarrow$ ciclo $C_5Cl_{10} + 10$ HCl	B_4	—243,1	196,1
Reacţii de dehidroclorurare			
$C_5H_2Cl_{10} \rightarrow C_5Cl_8 + 2$ HCl	C	23,1	76,74
Reacţii de ciclizare			
$C_5Cl_8 \rightleftarrows$ ciclo C_5Cl_8	D_1	—14,2	— 9,7
$C_4Cl_6 + C_2Cl_4 \rightleftarrows$ ciclo C_6Cl_{10}	D_2	—38	—62,01
Reacţii de declorurare			
ciclo $C_5Cl_{10} \rightleftarrows$ ciclo $C_5Cl_8 + Cl_2$	E_1	33,8	+44,9
ciclo $C_5Cl_8 \rightleftarrows$ ciclo $C_5Cl_6 + Cl_2$	E_2	29,0	45,1
ciclo $C_5Cl_{10} \rightleftarrows$ ciclo $C_5Cl_6 + 2Cl_2 +$	E_3	62,8	89,7
ciclo $C_6Cl_{10} \rightleftarrows$ ciclo $C_6Cl_6 + 2Cl_2$	E_4	37,8	94,6
Reacţii de cracare			
$C_5H_2Cl_{10} + Cl_2 \rightarrow C_4Cl_6 + CCl_4 + 2HCl$	F_1	7,5	77,04
$C_5H_2Cl_{10} + 3Cl_2 \rightarrow C_2Cl_4 + C_2Cl_6 + CCl_4 + 2$ HCl	F_2	—47	39,45

Exotermice sînt şi reacţiile de ciclizare cu formarea octoclorciclopentenei şi al decaclorciclohexenei, precum şi unele reacţii secundare de cracare în prezenţa clorului.

Spre deosebire de reacţiile *A*, *B* şi *D*, reacţiile de dehidroclorurare *C* şi declorurare *F* sînt endotermice.

Constantele de echilibru şi dependenţa lor de temperatură

Constantele de echilibru ale reacţiilor *A*, *B*, *C*, *D*, *E* şi *F* pot fi calculate cu ajutorul relaţiei (2) dacă se cunosc energiile libere Gibbs:

$$\ln Kp = -\frac{\Delta G^\circ r}{RT} \qquad (2)$$

Energiile libere Gibbs de formare ale reactanţilor şi ale produselor rezultate din aceste reacţii s-au calculat prin metoda contribuţiilor de grup elaborată de V a n K r e v e l e n [6]

$$\Delta Gf = A + B\,T \qquad (3)$$

A şi *B* sînt constante caracteristice pentru fragmentele structurale ce alcătuiesc molecula.

Constantele *A* şi *B* sînt tabelate pentru fragmentele structurale parafinice, olefinice, cicloparafinice aromatice, clor. Sînt date şi valorile acestora atribuite corecţiilor de formare a ciclopentanului şi ciclopentenei [6]. Metoda nu poate fi extinsă la reacţiile din care rezultă hexaclorciclopentadienă, deoarece nu se cunosc corecţiile pentru ciclizare la acest compus. Pentru aceste reacţii s-a folosit relaţia:

$$\Delta G^0_{r298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} \qquad (4)$$

ce derivă din ecuaţia Temkin [7]:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - T\int_{298}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298}^{T} \Delta\, Cp\, dT \qquad (5)$$

considerînd $\Delta Cp = 0$.

Această metodă de aproximare s-a dovedit a fi satisfăcătoare numai pentru reacţiile reversibile într-un interval limitat de temperatură (0—500°C).

Variaţia entalpiei libere standard (ΔG^0_r) a reacţiei:

$$\sum_1^i r_i R_i \rightleftarrows \sum_1^j s_j S_j$$

este dată de ecuația (6):

$$\Delta G_r^0 = \sum_1^j s_j \Delta G_{f \cdot S_j}^0 - \sum_1^i r_i \Delta G_{f \cdot R_i}^0 \qquad (6)$$

Calculul $\Delta G_{f \cdot S_j}^0$ și $\Delta G_{f \cdot R_i}^0$ conform relației (3) se realizează cu ajutorul ecuațiilor:

$$\Delta G_{f \cdot S_j}^0 = \sum G_{f \cdot gS_j}^0 = \sum (A_j + B_j T) \cdot S_j \qquad (7)$$

$$\Delta G_{f \cdot R_i}^0 = \sum G_{f \cdot gR_i}^0 = \sum (A_i + B_i T) \cdot R_i \qquad (8)$$

Înlocuind expresiile (7) și (8) în ecuația (6) rezultă relația:

$$\Delta G_r^0 = \sum_1^j s_j \sum (A_j + B_j T) \cdot S_j - \sum_1^i r_i \sum (A_i + B_i T) \cdot R_i \qquad (9)$$

iar după efectuarea operațiilor se obține în final următoarea expresie de calcul pentru entalpia liberă:

$$\Delta G_r^0 = A_j^* + B_j^* T - A_i^* - B_i^* T$$

Notînd cu $p = A_j^* - A_i^*$ și

$$q = B_j^* - B_i^*$$

se obține

$$\Delta G_r^0 = p + q \cdot T \qquad (10)$$

Înlocuind ecuația (10) în ecuația (2) rezultă relația de calcul al funcției ln Kp prin tehnica contribuțiilor de grup pentru ΔG_r^0.

$$\ln Kp = -\frac{p}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{q}{R} \qquad (11)$$

Valorile entalpiilor libere Gibbs și ale funcției lg Kp pentru reacțiile de adiție, substituție, dehidroclorurare, ciclizare, declorurare și clorocracare sînt prezentate în tabela 3. Se constată că reacțiile din care rezultă $C_5H_2Cl_{10}$, ciclo C_5Cl_{10}, cît și reacțiile de dehidroclorurare și clorocracare sînt termodinamic posibile, au entalpii libere standard negative în întregul interval de temperaturi luat în studiu. Valorile mari ale logaritmului constantelor de echilibru pun în evidență ireversibilitatea acestor reacții.

Reacțiile ce au loc cu adiția de clor A, cele de ciclizare D și de declorurare E sînt termodinamic posibile într-un interval restrîns de temperatură. Valorile mici ale constantelor de echilibru al acestora sînt caracteristice reacțiilor reversibile.

Caracterul ireversibil sau reversibil al reacțiilor luate în studiu poate fi apreciat și după valorile coeficienților unghiulari ai dreptelor:

$$\lg Kp = a + \frac{b}{T}$$

ce redau variația funcției lg Kp cu inversul temperaturii (fig. 1).

Din acest punct de vedere reacțiilor ireversibile B, C și F le corespund valori mari ale coeficienților unghiulari, în timp ce reacțiilor reversibile le corespund valori mici pentru acești coeficienți.

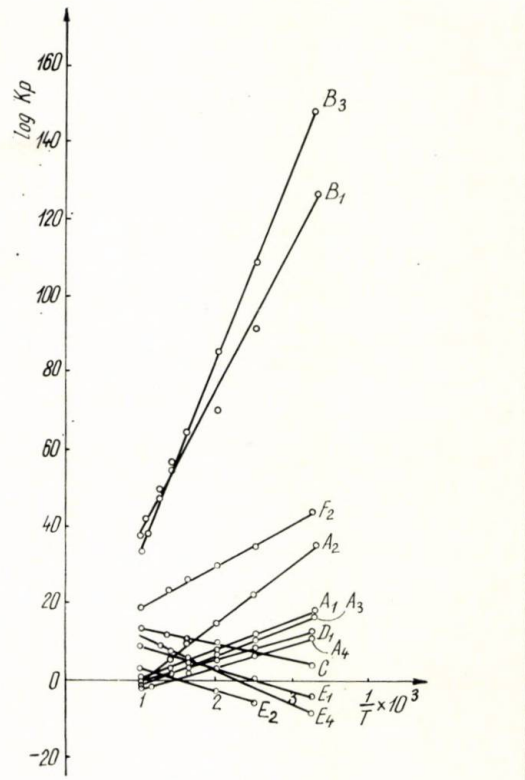


Fig. 1.

Calculul compoziției molare la echilibru

Reacțiile B, C și F fiind ireversibile decurg cu conversii totale în intervalul de temperaturi considerat.

Spre deosebire de acestea, celelalte reacții studiate conduc la randamente de 100% numai într-un interval restrîns de temperaturi ce este caracteristic pentru fiecare reacție în parte.

Relația (11) poate fi scrisă și sub forma exponențială (12):

$$K = e^{-\left(\frac{p}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{q}{R}\right)} \qquad (12)$$

Dacă se notează cu x numărul de moli de produs de reacție format la echilibru, atunci din ecuația stoechiometrică se obține:

$$K = f(x) \qquad (13)$$

Dependența de temperatură a numărului de moli x format la echilibru se obține prin rezolvarea ecuației (13) în raport cu x.

În tabela 4 se prezintă expresiile $f(x)$ și cele de calcul al numărului de moli formați la echilibru (x) din reacțiile A, D și E, intervalele de temperatură și limitele de variație a constantelor de echilibru pentru aceste intervale, în care s-a pus în evidență dependența lui x în funcție de temperatură.

Dependența lui $f(x)$ de T fiind implicită este mai comod să se pună în evidență variația temperaturii în funcție de x cu ajutorul relației:

$$T = \frac{-p}{R \ln f(x) + q} \qquad (14)$$

Tabela 3

DEPENDENȚE DE TEMPERATURĂ A ENTALPIILOR LIBERE STANDARD (KCAL/MOL) ȘI A LOG. CONSTANTELOR DE ECHILIBRU

Reacția		T °K							
		300	400	500	600	700	800	900	1000
A_1	Δ G°r	—24,9	—21,1	—17,5	—13,4	— 9,6	— 8	— 2,27	+ 1,4
	log. Kp	18	11,5	7,6	4,8	3	2,17	0,55	— 0,3
A_2	Δ G°r	—48,63	—41,07	—33,5	—24,78	—17,36	— 9,94	— 2,52	4,9
	log. Kp	35,19	22,29	14,5	8,96	5,38	2,69	0,6	— 1,06
A_3	Δ G°r	—23,38	—19,47	—15,56	—10,21	— 6,43	— 2,65	1,13	4,91
	log. Kp	17	10,56	6,75	3,69	1,99	0,71	— 0,27	— 1,06
A_4	Δ G°r	—15,31	—11,36	—7,41	— 4,16	— 0,33	3,5	7,33	11,16
	log. Kp	11,08	6,16	3,21	1,6	0,1	— 0,95	— 1,7	— 2,4
B_1	Δ G°r	—175	—169,5	—163	—178	—178	—176	—175	—174
	log. Kp	127	92	70,9	64,6	55	47,9	42,3	37,9
B_3	Δ G°r	—204,5	—200,67	—196,8	—174,6	—170,5	—164,5	—159,4	—154,4
	log. Kp	148,5	109	85,48	63,18	52,5	44,6	38,46	33,5
C	Δ G°r	—5,62	14,17	—22,72	—32	—39,6	—47,2	—54,8	—62,5
	log. Kp	4,06	7,69	9,8	11,5	12,3	12,8	13,2	13,5
D_1	Δ G°r	—17,4	—15,0	—12,41	— 9,9	— 7,14	— 5,3	— 3,39	— 1,5
	log. Kp	12,6	8,09	5,38	3,58	2,21	1,42	0,8	0,8
D_2	Δ G°r	—26,6	—18,76	—11	— 3,86	3,2	9,2	15,64	21,6
	log. Kp	19,29	10,2	4,8	1,4	— 1,0	— 2,5	— 3,78	— 4,7
E_1	Δ G°r	5,03	— 0,56	— 6,16	—21,3	—26,0	—30,7	—35,4	—40,12
	log. Kp	— 3,7	0,3	2,6	7,7	8,0	8,3	8,5	8,7
E_2	Δ G°r		11,1	7	2,2	— 2,18	— 6,6	—11,1	—15,6
	log. Kp		— 6,05	— 2,9	— 0,8	0,68	1,82	2,7	3,4
E_3	Δ G°r		27,2	18	8,38	3,2	— 7,46	—17,4	—26,4
	log. Kp		—14,8	— 7,9	— 3,4	— 0,1	2,3	4,2	5,75
E_4	Δ G°r	10,78	1,65	— 7,24	—16,3	—25,4	—34,2	—43,4	—63,5
	log. Kp	— 7,8	— 0,9	3,1	5,9	7,9	9,3	10,5	13,8
F_1	Δ G°r	—22,12	—30,7	—39,2	—48	—55	—63,5	—71	—
	log. Kp	16	16,6	17	17,4	17,4	17,3	17,2	—
F_2	Δ G°r	—61,7	—65,4	—69	—72	—76,4	—80	—83,4	—86,8
	log. Kp	44,7	35,5	30	26,3	23,7	21,7	20,1	18,8

Tabela 4

EXPRESIILE DE CALCUL AL LUI X, INTERVALELE DE TEMPERATURI ŞI LIMITELE DE VARIAŢIE A LUI Kp. ÎN ACESTE INTERVALE

Reacţia	$K = f(x)$	$x = f(K)$	Interval de temperatură °K	Interval de variaţie K_p
A_1	$\frac{x(2-x)}{(1-x)^2}$	$1-\sqrt{\frac{1}{1+Kp}}$	625—1 050	$2\cdot10^{4}$—$2{,}10^{-1}$
A_2	$\frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3}$	$f(Kp)^*$	700—925	$2{,}4\cdot10^{5}$—10^{-1}
A_3	$\frac{x(2-x)}{(1-x)^2}$	$1-\sqrt{\frac{1}{1+Kp}}$	600—925	$5\cdot10^{3}$—$1{,}3\cdot10^{-1}$
A_4	$\frac{x(2-x)}{(1-x)^2}$	$1-\sqrt{\frac{1}{1+Kp}}$	450—875	$3{,}7\cdot10^{4}$—$7\cdot10^{-3}$
D_1	$\frac{x}{1-x}$	$\frac{Kp}{Kp+1}$	700—1 400	$1{,}7\cdot10^{2}$—10^{-1}
D_2	$\frac{x(2-x)}{(1-x)^2}$	$1-\sqrt{\frac{1}{1+Kp}}$	500—625	$8{,}7\cdot10^{3}$—10^{-2}
E_1	$\frac{x^2}{1-x^2}$	$\sqrt{\frac{Kp}{Kp+1}}$	300—475	$2\cdot10^{-3}$—$1{,}5\cdot10^{-2}$
E_2	$\frac{x^2}{1-x^2}$	$\sqrt{\frac{Kp}{Kp+1}}$	450—800	$4{,}8\cdot10^{-5}$—63
E_3	$\frac{4x^3}{(1+2x)^2(1-x)}$	$f(Kp)^*$	600—775	$4\cdot10^{-3}$—59
	$\frac{4x^3}{(1+2x)^2(1-x)}$	$f(Kp)^*$	350—475	$7\cdot10^{-3}$—11,4

* x = f (Kp) s-a obţinut din rezolvarea polinoamelor respective prin metoda aproximărilor succesive.

Rezolvarea ecuaţiilor (14) pentru reacţiile *A*, *D* şi *E* s-a realizat pe un calculator Hewlett-Packard.

În figura 2 se prezintă influenţa temperaturii asupra numărului de moli (x) formaţi la echilibru pentru reacţiile de saturare cu clor a dublelor legături din piperilenă, pentenă-2 şi ciclopentenă.

Din evoluţia curbelor ce redau această variaţie rezultă o diferenţiere a temperaturilor pînă la care se obţin randamente de 100%: 450°K (A_4); 550°K (A_3) şi 650°K (A_1, A_2).

Reacţia de ciclizare a octoclorpentadienei la octoclorciclopentenă duce la randamente maxime pînă la temperatura de 700°K, în timp ce cicloadiţia hexaclorbutadienei cu tetracloretilenă realizează randamente 100% în decaclorciclohexenă pînă la 500°K (fig. 3).

Variaţia cu temperatura a numărului de moli formaţi la echilibru (x) din reacţiile de declorurare E_1—E_4 este reprezentată în figura 4, din care reies temperaturile la care se realizează randamente de 100%: 450°K (E_1); 490°K (E_4) şi 880°K (E_2—E_3).

Din variaţia lui x cu temperatura pentru aceste reacţii rezultă valabilitatea metodelor de calcul folosite pentru estimarea efectelor termice şi ale constantelor de echilibru.

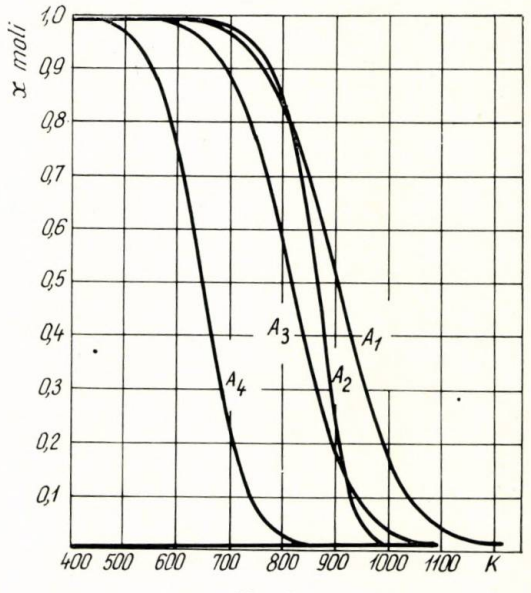


Fig. 2.

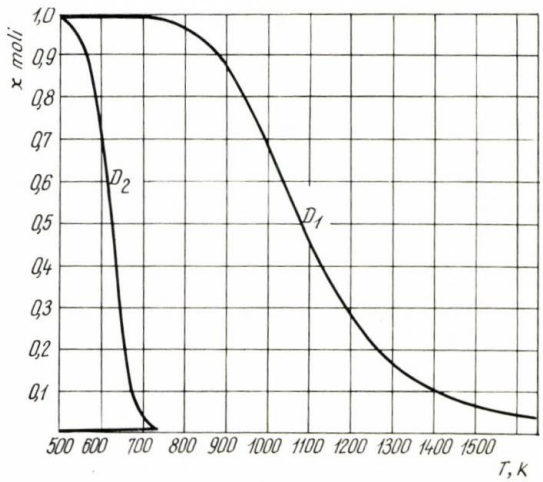


Fig. 3.

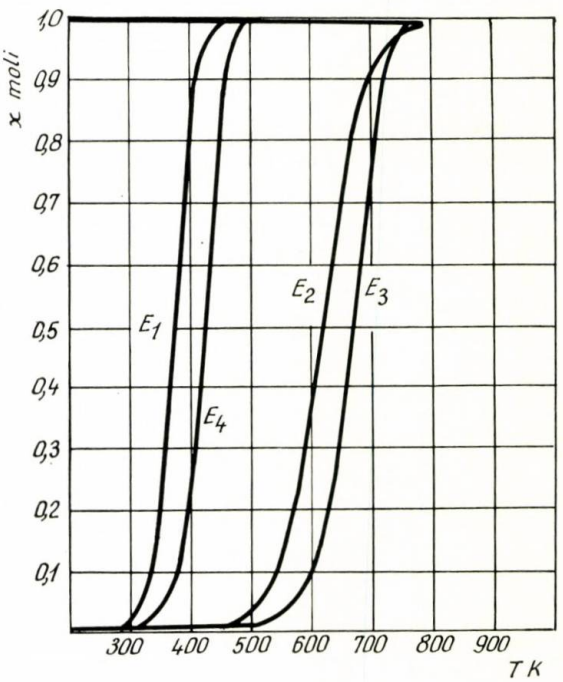


Fig. 4.

Astfel, se constată că pentru reacţiile exotermice x scade cu creşterea temperaturii, iar pentru reacţiile endotermice x creşte cu creşterea temperaturii.

Concluzii

S-a stabilit o metodă de calcul al mărimilor termodinamice pentru procesul de sinteză a hexaclorciclopentadienei din hidrocarburi C_5.

Alegerea regimului de temperaturi pentru acest proces este condiţionată de echilibrul chimic al reacţiilor succesive de adiţie a clorului, ciclizare şi declorurare. Din acest punct de vedere se recomandă realizarea procesului într-un reactor la care profilul axial de temperaturi (fig. 5) poate fi astfel dirijat încît în cele patru zone de operare să fie realizate temperaturile la care termodinamic sînt posibile randamentele maxime ale reacţiilor dorite.

Reacţiile secundare de clorocracare sînt favorizate din punct de vedere termodinamic pe tot intervalul de temperatură studiat (reacţii cu conversii totale). Aceste reacţii pot fi parţial stopate numai prin stabilirea unor condiţii cinetice optime (timp de contact, eliminare exces de clor etc.).

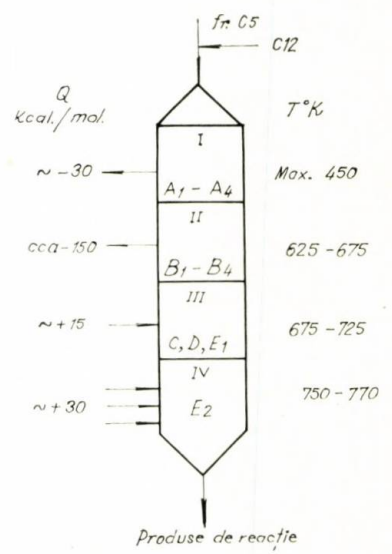


Fig. 5.

Notaţii

T — temperatură, °K.

C_p^0 — căldura moleculară la presiune constantă; cal/mol. °(K).

$G_{f \cdot R_i}^0$; $G_{f \cdot S_j}^0$ — entalpiile-standard de formare a compuşilor R_i şi S_j, kcal/mol.

$G_{f \cdot gR_i}^0$; $G_f^0 \cdot g\, S_j$ — entalpiile libere de formare Ri şi S_j în starea standard, kcal/mol

r_i şi S_j — moli de R_i şi S_j

R — constanta generală a gazului perfect

K_p — constanta de echilibru la presiune constantă.

Bibliografie

1. K o g a n, L. M. J. Organicescoi Himii, 7. 1966, p. 1 324.
2. O n i c i u, L., Chimie fizică, 2. Ed. tehnică, Bucureşti, 1968, p. 139.
3. N e n i ţ e s c u, C. D., Chimie organică, 1, Ed. pedagogică, Bucureşti, 1968.
4. Karapetianţ, Termodinamică chimică, Ed. tehnică, 1953.
5. J a n z, G. J. Thermodynamic Proterties of Organic Compounds, Academic Press New-York 1967.
6. V a n K r e v e l e n Chem., Eng. Sci. 1. 1951, p. 66.
7. * * * Calcule şi probleme de Chimie fizică, II, Ed. tehnică, Bucureşti, 1962, p. 110.

Z. Leszczynski şi S. Kubica
Institutul de chimie industrială, Varşovia

Reacţia metanului cu sulful pentru producerea sulfurii de carbon în sistem adiabatic

În publicaţii anterioare s-a prezentat o trecere în revistă a tehnologiilor producţiei sulfurii de carbon, precum şi rezultatelor studiilor cinetice şi ale studiilor de tipuri de reacţie a sulfului cu metanul [1—3].

În această lucrare se tratează despre parametrii termodinamici ai sistemului studiat şi, pe această bază, se studiază, posibilităţile de a conduce procesul de reacţie a sulfului cu metanul în condiţii optime. În acest sens este necesară folosirea parametrilor şi a informaţiilor adiţionale, ca, de exemplu, problemele de coroziune, precum şi alegerea oţelului destinat confecţionării aparatelor necesare sintezei.

În tabela 1 sînt arătate datele termodinamice ale sistemului reacţiei sulfului cu metanul, cu formare de sulfură de carbon (4), care decurge conform ecuaţiei:

$$CH_4\,(g) + 4\,S\,(g) = CS_2\,(g) + 2\,H_2S\,(g) \qquad (1)$$

şi al cărui echilibru de reacţie se găseşte total în partea dreaptă a ecuaţiei (în limitele de temperaturi, care asigură viteza suficientă în condiţii industriale realizabile în practică, adică între 500 şi 700°C). Această concluzie se poate completa şi prin constatarea că în condiţiile de temperatură şi presiune arătate şi în stare de echilibru, se obţine practic conversiunea celor doi reactanţi de 100%.

La temperaturi de pînă la 800°C, sulful în stare gazoasă se prezintă în trei stări alotropice, în ordinea S_8, S_6, S_2. Peste această temperatură, sub presiunea atmosferică, apare starea monoatomică a cărei concentrare în amestecul gazos creşte paralel cu creşterea temperaturii.

Raportul de echilibru al varietăţilor de stări alotropice de sulf:

$$S_8 \rightleftarrows 4/3\,S_6 \rightleftarrows 4\,S_2 \qquad (2)$$

depinde, evident, de temperatură şi de presiune. Cu creşterea temperaturii, echilibrele stărilor alotropice de sulf se deplasează spre dreapta şi în direcţie inversă, dacă se ridică presiunea. Expresia acestei situaţii este dată de valorile de entalpie a vaporilor de sulf şi căldurile de reacţie ale sulfului cu metanul, cu formare de sulfură de carbon, calculate pentru temperaturi de 550—700°C (fig. 1 şi 2). Reacţia sulfului cu metanul se desfăşoară în două etape, şi anume: în prima etapă are loc descompunerea moleculelor de sulf S_8 şi S_6 în S_2, în stare de vapori, care constituie forma reactivă în reacţia cu metanul (5), iar în a doua etapă are loc, reacţia reală a sulfului S_2 cu metanul. Reacţia sulfului S_2 cu metanul este exotermă, pe cînd descompunerea moleculelor de sulf necesită eliberarea de căldură în cantitate considerabilă. Aceasta conduce în bilanţul energetic general pînă la o temperatură de circa 640°C, la presiunea de 1 at procesul de reacţie devenind astfel endoterm. S-a demonstrat, în paralel, că viteza de reacţie a moleculelor de sulf în condiţiile reacţiei cu metanul, adică ale sintezei sulfurii de carbon, depăşeşte considerabil viteza celei de-a doua reacţii, şi de aceea nu limitează viteza generală a procesului de formare a sulfurii de carbon CS_2. În condiţiile tipice de temperatură şi de presiune, reacţia (1) se produce în domeniu cinetic şi ar putea fi exprimată prin ecuaţia:

$$V = k \cdot P_{CH_4} \cdot P_{S_2}$$

în care:

V este viteza de reacţie;
k — constanta de viteză;
$P_{CH_4} \cdot P_{S_2}$ — presiunea parţială a reactanţilor.

Se pot calcula constantele de viteză ale reacţiilor, notate de unii experimentatori [6] în modul următor:

$$\log k = 22{,}853 - \frac{38{,}300}{2 \cdot 303\ RT}$$

Tabela 1

DATE TERMODINAMICE ALE REACŢIEI SUB PRESIUNEA ATMOSFERICĂ

T°C	T°K	ΔH°_R kcal/mol	ΔF°_R kcal/mol	$\Delta F^\circ_{R/T}$	$\log_{10} K$	H_2S at.	CS_2 at	CH_4 at	S at
+25	298	+35,869	+11,993	+40,223	—8,7915	0,000	0,000	0,333	0,667
27	300	+35,863	+11,851	+39,503	—8,6342	0,000	0,000	0,333	0,667
127	400	+33,845	+ 3,949	+ 9,872	—2,1578	0,000	0,000	0,333	0,667
227	500	+32,267	— 3,328	— 6,656	1,4548	0,646	0,323	0,011	0,020
327	600	+30,863	—10,297	—17,161	3,7510	0,667	0,333	0,000	0,000
427	700	+29,290	—17,043	—24,347	5,3215	0,667	0,333	0,000	0,000
527	800	+16,348	—23,452	—29,315	6,4073	0,667	0,333	0,000	0,000
627	900	+ 2,884	—26,771	—29,745	6,5014	0,667	0,333	0,000	0,000
727	1 000	—17,869	—28,799	—28,799	6,2945	0,667	0,333	0,000	0,000
827	1 100	—23,644	—29,551	—26,864	5,8717	0,667	0,333	0,000	0,000
927	1 200	—24,511	—30,007	—25,006	5,4654	0,667	0,333	0,000	0,000
1 027	1 300	—24,733	—30,622	—23,555	5,1484	0,667	0,333	0,000	0,000
1 127	1 400	—24,702	—31,072	—22,194	4,8509	0,667	0,333	0,000	0,000
1 227	1 500	—24,673	—31,673	—21,006	4,5918	0,667	0,333	0,000	0,000

ΔH° — căldură de reacţie în kcal/mol; ΔF° — potenţial termodinamic în kcal/mol; K — constanta de echilibru $(H_2S)^2$, (CS_2) (CH_4) $(S)^4$

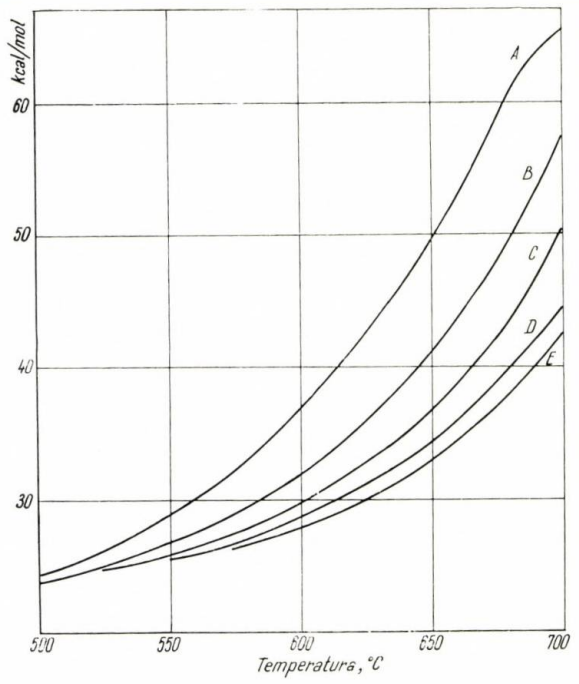


Fig. 1. Entalpia vaporilor de sulf sub diferite presiuni: *A* — 1 at; *B* — 2 at; *C* — 3 at; *D* — 4 at; *E* — 5 at.

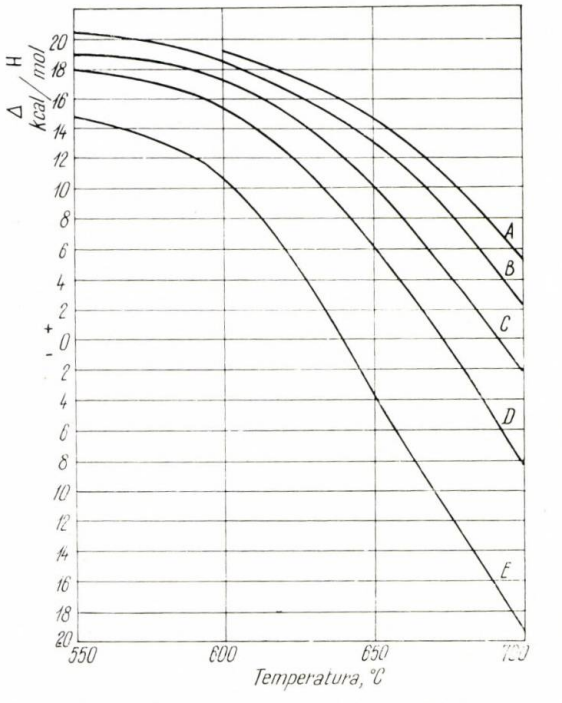


Fig. 2. Căldura de reacție a metanului și sulfului pentru producerea sulfurii de carbon, sub diferite presiuni: *A* — 5 at; *B* — 4 at; *C* — 3 at; *D* — 2 at; *E* — 1 at.

Studiile noastre cinetice [1], în care s-a folosit silicagel drept catalizator, au condus la obținerea unei relații pentru coeficientul k_N:

$$k_N = 7{,}29 \cdot 10^9 \left(\frac{P}{RT}\right)^2 \exp\left(-\frac{27\,390}{RT}\right)$$

Pentru a obține o viteză de reacție satisfăcătoare, în condiții de temperatură cît mai scăzută posibil, în reacția sulfului cu metanul, se folosesc catalizatori. Aceștia sînt, de obicei, silicageluri preparate și activate în mod special, precum și aluminosilicați. Unii catalizatori de silicagel nu pot fi, însă, expuși în mod permanent la supraîncălzire și la lucrul la temperaturi ridicate, pentru că aceasta antrenează o scădere sistematică a activității lor. De curînd, în unele cazuri s-au folosit cu succes alte tipuri de catalizatori, care nu sînt bazați pe silicagel și care suportă efectele de lungă durată ale temperaturilor înalte [7]. În ceea ce privește temperaturile ridicate ale procesului de sinteză a sulfurii de carbon, cît și, în mod special, caracterul său endoterm în limitele temperaturilor aplicate (pînă la circa 640°C, la presiune atmosferică), acestea constituie o problemă importantă pentru alegerea unor materiale de construcții convenabile, mai ales pentru tuburile de încălzire a materiei prime la temperatura de reacție. Vaporii de sulf și de hidrogen sulfurat sînt foarte agresivi la temperaturi de peste 500°C. Viteza lor de coroziune crește considerabil la temperaturi de 600—700°C. La temperaturi mai mari, creșterea vitezei de coroziune se modifică sensibil chiar la intervale de 10 pînă la 20°C. Trebuie, de asemenea, să se țină seama că în interiorul tuburilor de încălzire există atmosferă reducătoare, în timp ce pereții exteriori ai instalației de încălzire se găsesc în atmosferă oxidantă (gazele arse). De asemenea, în aceste condiții, cele mai indicate sînt oțelurile rezistente la foc, cu un neglijabil coeficient de conductibilitate de căldură prin perete și deci trebuie acceptați pereți relativ groși, datorită procesului de coroziune, cît și presiunilor, din timp în timp, destul de ridicate. De aici rezultă toate dificultățile care trebuie învinse de constructori cînd au de ales materialele de construcție. În această privință, oțelurile, de exemplu, tip H 18 N 9 T, nu sînt suficient de rezistente. Recent se folosesc oțeluri mai scumpe, cu un conținut înalt de crom-nichel, de exemplu H 25 N 2052, sau alte aliaje speciale.

În încercările noastre în stație-pilot, am folosit cu succes un aliaj cu conținut mare de crom, fără nichel, însă cu adaos de alte elemente. Toți acești parametri influențează considerabil alegerea metodei pentru încălzirea materiei prime, precum și conducerea procesului tehnologic, cît și construcția reactorului. Din punct de vedere practic, se impune ca pentru tehnologia elaborată să se îndeplinească următoarele condiții:

a) obținerea unui înalt grad de conversie al metanului, în scopul unei mai ușoare separări a produselor de reacție;

b) alegerea unei metode cît mai simple și economice, pentru furnizarea căldurii destinate realizării reacției;

c) conducerea procesului sub presiune cît mai scăzută, atît din punctul de vedere al securității muncii, cît și pentru o cît mai mare valoare a entalpiei vaporilor de sulf, ceea ce nu este fără importanță pentru realizarea procesului într-un reactor adiabatic;

d) realizarea procesului la temperatură cît mai joasă, ținînd seamă de coroziune și pentru a evita posibilitatea trecerii în domeniul de reacție exotermă.

Ca urmare a interpretărilor teoretice, ca și a experiențelor executate, s-a confirmat justețea alegerii reactorului adiabatic pentru reacția metanului cu sulf, cu toate că, din punct de vedere teoretic, cel mai convenabil ar fi reactorul izotermic. Reactorul izotermic permite menținerea vitezei de reacție optimă

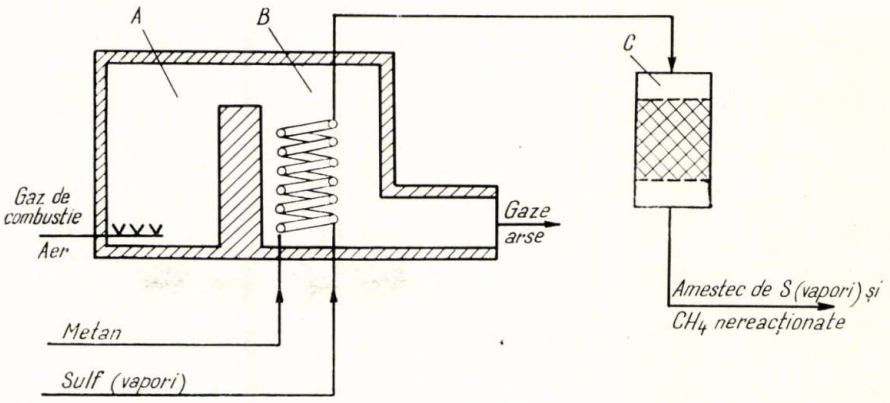


Fig. 3. Schema realizării sintezei sulfurii de carbon prin metoda cu reactor adiabatic:
A — secțiune în cuptor cu radiație; *B* — secțiune în cuptor cu convecție; *C* — reactor.

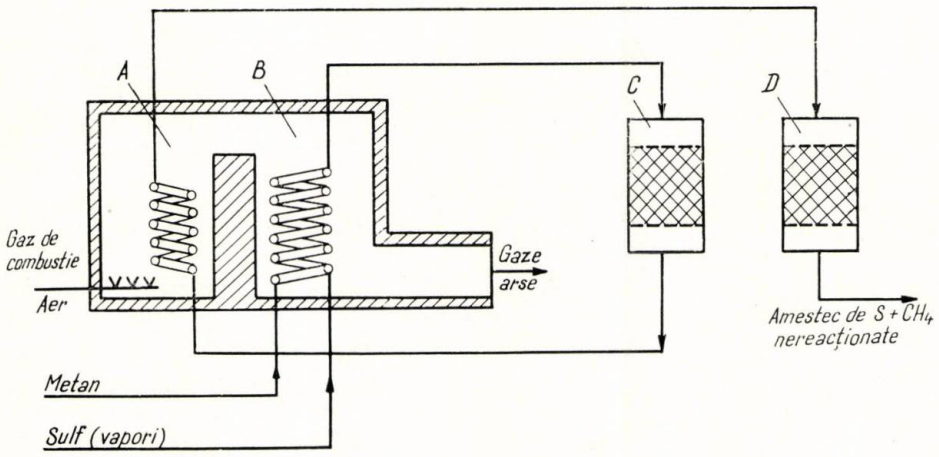


Fig. 4. Schema realizării sintezei sulfurii de carbon prin metoda cu două reactoare adiabatice:
A — secțiune prin cuptorul cu radiație; *B* — secțiune prin cuptorul cu convecție; *C* — reactor I; *D* — reactor II.

la fiecare nivel al reactorului tubular, ceea ce ar putea conduce la valorificarea maximă a volumului spațiului reactiv, precum și a catalizatorului. Dar problema alimentării căldurii pînă la turburile umplute cu catalizator constituie o dificultate principală. În reactorul cu toba clasică lucrînd în sistem adiabatic, se distribuie toată căldura reactanților într-un schimbător care se găsește înaintea reactorului, și în care se mărește la maximum suprafața de schimb, cu scopul de a menține un gradient de temperatură minimă. Cînd în reactorul adiabatic temperatura scade sub temperatura-limită (în care viteza de reacție scade la minim), se introduce din nou amestecul reactant în încălzitorul tubular. În cazul reactorului izotermic, suprafața de schimb în zona de reacție ar trebui să fie cu mult mai mare, ceea ce ar forța menținerea unor însemnate viteze liniare de trecere prin umplutura de catalizator. Aceasta ar fi nepotrivit pentru condițiile de reacție datorită duratelor de contact foarte scurte și rezistențelor la curgere, foarte importante. În cazul limitării suprafeței de schimb, de exemplu prin micșorarea suprafeței de schimb în încălzitorul tubular, ar trebui să se aplice gradienți de temperatură mai mari în reactor, ceea ce ar conduce la creșterea temperaturii pereților interni și, în același timp, la creșterea gradului de coroziune, transport de sulfuri, care s-ar forma pe pereți și inactivarea de către aceste sulfuri a suprafeței catalizatorului. Folosirea reactorului adiabatic în formă cilindrică permite în mare parte evitarea acestor dificultăți. Figurile 3 și 4 reprezintă două metode de realizare a sintezei sulfurii de carbon din metan și sulf în reactor adiabatic.

Conform metodei I (fig. 3), procesul se desfășoară într-o singură etapă. Reactanții sînt încălziți în tuburile încălzitorului pînă la o temperatură satisfăcătoare pentru a obține o conversie a metanului de peste 90%. Conform metodei II (fig. 4), procesul se desfășoară în două sau mai multe etape. La început, reactanții sînt încălziți în tuburile încălzitoarelor pînă la o temperatură destul de mică, și apoi sînt îndrumați în primul reactor adiabatic în care însă nu reacționează decît o parte din metan. La ieșirea din reactor, temperatura reactanților este de 550°C. După acest prim reactor reactanții sînt îndreptați spre o nouă încălzire, într-un al doilea încălzitor tubular, cu o temperatură cu 20 pînă la 50°C mai mare ca în primul încălzitor, și apoi sînt supuși reacțiilor următoare, în al doilea reactor adiabatic. În acest fel se pot folosi două sau mai multe reactoare, după temperatura procesului dorit și gradul de conversie a metanului. Amîndouă metodele prezintă avantaje: pentru a explica mersul lor, se prezintă adiabaticele de reacție calculate teoretic în figurile 5 și 6. Evaluările s-au calculat pe baza bilanțului energetic.

$$\underset{T_p-T^\circ}{\Sigma H_S} - X\Delta H_{RT^\circ} = (1-X)\underset{T-T^\circ}{\Sigma\Delta H_S} + X\underset{T-T^\circ}{\Sigma\Delta H_p} - \underset{T_p-T^\circ}{\Sigma\Delta H_p}$$

Unde:

ΔH_{RT° este căldura de reacție-standard la temperatura T° (25°C);

$\Sigma\Delta H_S$ — suma entalpiilor reactanților în limitele temperaturilor $T_p - T^\circ$ și $T - T^\circ$;

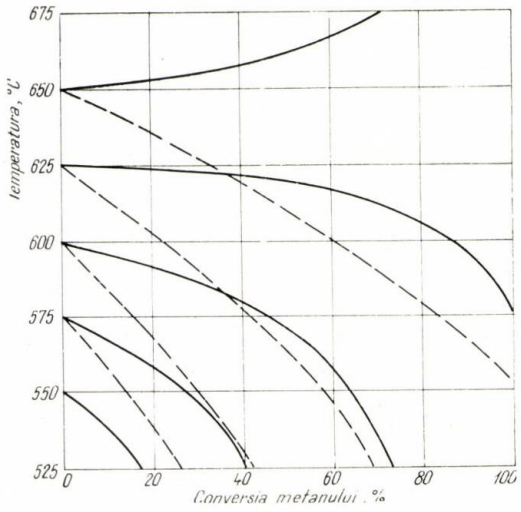


Fig. 5. Adiabatice de conversia metanului şi sulfului în sulfură de carbon pentru varianta unei etape cu 5% sulf în plus:

—— presiune 1,5 at; – presiunea 5,0 at; conversia metanului, %.

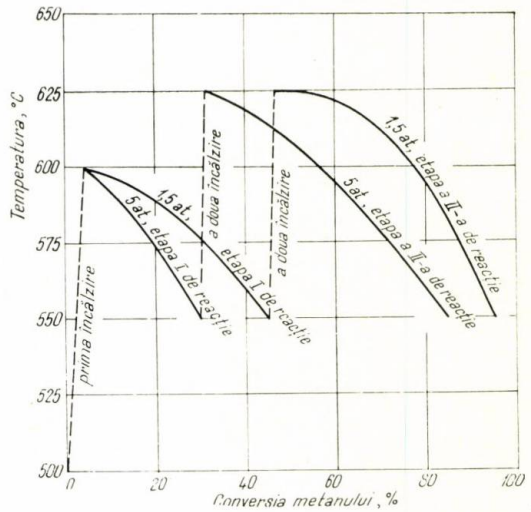


Fig. 6. Adiabatice de conversia metanului şi sulfului în sulfură de carbon pentru varianta a două etape cu 5% sulf în plus.

$\Sigma\Delta H_p$ — suma entalpiilor produselor de reacţie în limitele temperaturilor $T_p - T^\circ$ şi $T - T^\circ$;

X — gradul de conversie;

T_p — temperatura iniţială a reacţiei;

T — temperatura finală a reacţiei;

T° — temperatura standard (25°C).

Conform informaţiilor prealabile, viteza de reacţie la temperaturi sub 500°C este lentă. Asemenea temperatură a fost considerată drept temperatura-limită.

După cum se vede în graficul adiabatic prezentat în figura 5, se ajunge la conversia totală a metanului într-o etapă sub presiunea de 1,5 at pentru 5% sulf, în raport cu cantitatea stoichiometrică, atunci cînd reactanţii sînt încălziţi pînă la temperatura de circa 650°C (metoda I). Conducînd procesul sub presiunea de 5 at, ar trebui o încălzire a reactanţilor pînă la temperatura de cel puţin 675°C, pentru a se obţine conversia totală a metanului. La aceste evaluări nu s-au luat în consideraţie pierderile de căldură.

Diferenţa de temperaturi de ordinul a 25°C, evaluată teoretic în această scară de temperaturi, influenţează apreciabil asupra proceselor de coroziune. Totuşi cel mai important este faptul că, în cazul reacţiilor, de exemplu la temperatura de 675°C, sub presiunea de 5 at, sistemul se situează la limita trecerii în zonă necontrolată, adică zona temperaturilor în care procesul are un caracter exoterm şi ar putea să se extindă cu violenţă. Scăderea de temperatură a procesului conform metodei II este prezentată grafic în figura 6.

În primul încălzitor reactanţii sînt încălziţi pînă la temperatura de 600°C, şi apoi sînt îndrumaţi spre reactorul adiabatic umplut cu catalizator. În scopul executării primei etape a reacţiei, se menţin aceleaşi viteze volumetrice ale reactanţilor în reactor, ceea ce permite ca după ieşirea din reactor temperatura gazelor să varieze în limite de 550°C. La ieşirea din primul reactor, conversia, în aceste condiţii, în relaţie de presiuni, este următoarea:

1,5 at — 47%; 5 at — 30%

După primul încălzitor reactanţii sînt încălziţi în al doilea încălzitor, de exemplu pînă la temperatura de 625°C, şi cu această temperatură sînt îndrumaţi în al doilea reactor adiabatic.

După a doua etapă a reacţiei, conversia se cifrează la:

pentru presiunea de 1,5 at — 95%

pentru presiunea de 5 at — 85%

Dacă se urmăreşte obţinerea unei conversii mai mari a metanului după a doua etapă a reacţiei, ar trebui ca reactanţii să fie încălziţi încă o dată într-un al treilea încălzitor şi să fie supuşi reacţiilor într-un alt reactor.

În rezumat, se poate constata că alegerea sistemului adiabatic pentru realizarea reacţiei metanului cu sulful este soluţia avantajoasă şi că soluţionarea optimă depinde de mai mulţi parametri tehnici, printre care: presiunea folosită (care este condiţionată de sistemul de separare a sulfurii de carbon de gazele postreactante în imediatele puncte ale fluxului tehnologic sau de necesitatea de a folosi metoda presiunii pentru purificarea metanului de hidrocarburi superioare); de alegerea materialelor de construcţie şi a catalizatorului.

În condiţiile în care parametrii tehnici nu influenţează decît într-o măsură neglijabilă soluţionarea producţiei reactorului, desfăşurarea procesului de reacţie sub cea mai mică presiune posibilă din punctul de vedere al bilanţului energetic, în sistemul de reacţie într-o singură etapă, modificat ar fi cel mai avantajos.

Bibliografie

1. Cybulski, A., Gromadowski, J., Leszczynski, Z. Maciejewski, W., Strzlecki, J., Przem. Chem. 50, nr. 4, 1971, p. 228.
2. Cybulski, A., Gromadowski J., Kubica, J., Leszczynski, Z., Przem. Chem. **50**, 14, 1971, p. 225.
3. Leszczynski, Z. Strzelecki, J. Prezem. Chem., **50**, 1971, p. 694.
4. Stull, D. R. Ind. Eng. Chem. **41**. 1949, p. 1968.
5. Fisher, R. A. Smith, J, M. Ind. Eng- Chem. **42**, 1950, p. 704.
6. Forney, R. C. Smith. J. M. Ind. Eng. Chem. **43**, 1951, p. 1841.
7. Thacker, C.M. Hydrocarbon Processing 1970, p. 124.

R. Vasiliu

UTILIZAREA ELECTROZILOR DE Ti-PbO_2 LA ELECTROLIZA CLORURILOR ALCALINE

Electrodul de titan acoperit cu un strat de bioxid de plumb poate fi utilizat cu succes la electroliza clorurilor alcaline, prezentînd caracteristici mai bune decît electrodul de grafit.

Există o serie de lucrări referitoare la electrozii metalici acoperiţi cu bioxid de plumb [1—5] în care se indică modul de obţinere a stratului de bioxid de plumb pe diferite suporturi.

Stratul de bioxid de plumb se poate obţine electrolitic folosind soluţii de electroliză pe bază de azotat sau acetat de plumb.

Din băile de azotat de plumb se obţine mai mult β-PbO_2 (tetragonal), care prezintă o supratensiune mai mare pentru oxigen, decît α-PbO_2. Supratensiunea pentru oxigen pe β-PbO_2 este comparabilă cu aceea a platinului.

Bioxidul de plumb prezintă o rezistivitate destul de scăzută; forma α, $10^{-3}\ \Omega \cdot cm$; forma β, $10^{-4}\ \Omega \cdot cm$ sau chiar mai mici, în funcţie de densitatea stratului [6].

Electrodul cu bioxid de plumb prezintă rezistivitate mai mică decît a electrodului de grafit şi este rezistent la acţiunea clorului.

Partea experimentală

S-a experimentat electrodul cu PbO_2 pe suport de titan acoperit cu TiO_2 (forma rutil). Electrodul-suport, format dintr-o tablă de titan cu grosimea de 0,8 mm, a fost acoperit electrolitic cu un strat de PbO_2, folosind pentru electroliză o soluţie pe bază de $Pb(NO_3)_2$ cu adaosuri superficial active. Electrodul-suport din titan prezintă avantajul că, la o eventuală desprindere a stratului de bioxid de plumb, metalul-suport se pasivizează şi nu este atacat de clor.

Electrodul acoperit cu un strat de 0,5 mm bioxid de plumb a fost utilizat ca anod la electroliza soluţiei de clorură de sodiu. Comportarea la electroliza clorurii de sodiu a fost comparată cu aceea a electrozilor de platină lucioasă şi grafit calcinat în atmosferă. Determinările experimentale s-au făcut într-un dispozitiv de forma arătată în figura 1.

Cu ajutorul acestei instalaţii s-au ridicat datele pentru funcţiile $I = f(U)$ $i = f(u)$ şi $e = f(i)$ în care U = tensiunea la bornele celulei de electroliză, I = intensitatea curentului de electroliză, i = densitatea de curent anodic, e = potenţialul anodului în raport cu electrodul de calomel saturat.

Electrodul studiat a fost aşezat la 3 mm distanţă de suprafaţa mercurului. Suprafeţele geometrice pentru toţi electrozii s-au luat egale cu 1.10^{-4} m^2. Electroliza s-a făcut în soluţie saturată de clorură de sodiu pentru analiză, în apă distilată, la temperaturile de 25 şi 60°C.

Rezultatele obţinute pentru electrozii de platină lucioasă, grafit şi titan acoperit cu bioxid de plumb sînt indicate în figurile 2 şi 3.

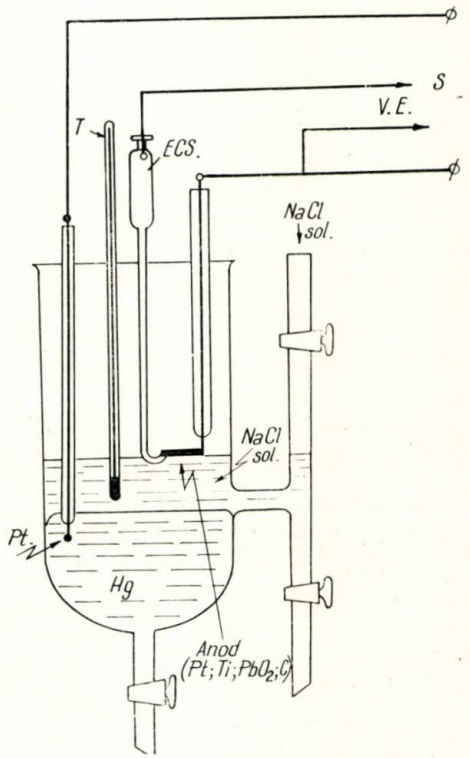


Fig. 1. Schema instalaţiei de electroliză.

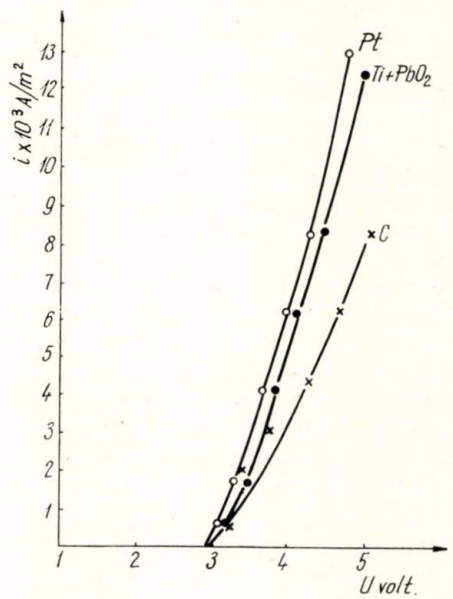


Fig. 2. Densitatea de curent anodică în funcţie de tensiunea la bornele celulei pentru electrozii de Pt, Ti + PbO_2, grafit la 25°C.

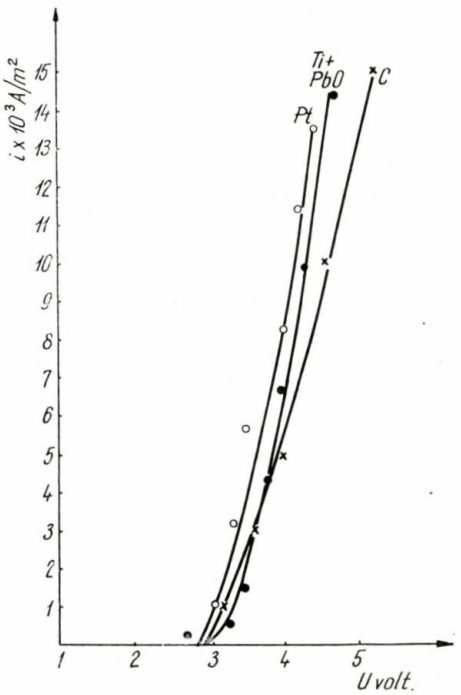


Fig. 3. Densitatea de curent anodică în funcție de tensiunea la bornele celulei pentru electrozii de Pt., Ti + PbO_2, grafit la 60°C.

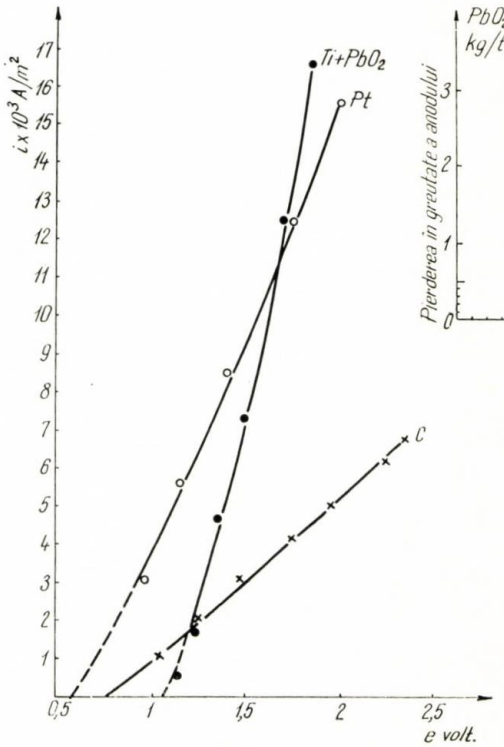


Fig. 4. Densitatea de curent anodică în funcție de potențialul anodic al electrozilor de Pt, Ti + + PbO_2, grafit, față de electrodul de calomel saturat (ECS), la 60°C.

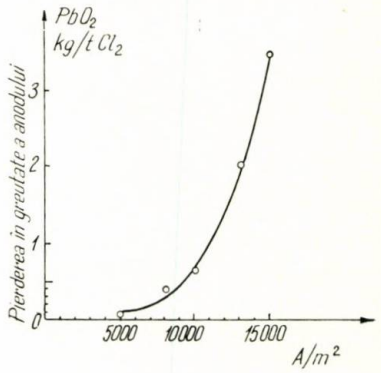


Fig. 5. Pirderea în greutate a anodului de Ti + PbO_2, în funcție de densitatea de curent la 60°C.

Tensiunea la bornele celulei, pentru densități de curent egale, are cea mai ridicată valoare pentru anodul de grafit. Electrodul de titan cu bioxid de plumb se situează între grafit și platin.

La temperatura de 60°C, curbele $i = f(u)$ sînt mai apropiate decît la 25°C; anodul de Ti + PbO_2 determină la densități de curent de circa 1500 A/m² tensiuni ale celulei mai scăzute decît pentru anodul de grafit și apropiate de acelea obținute cu anodul de platin.

Variația potențialului anodic în funcție de densitatea de curent este indicată în figura 4, din care rezultă că anozii de Ti + PbO_2 și Pt prezintă, la densități de curent ridicate (de ordinul 12000 A/m²), potențiale apropiate, în timp ce pentru anodul de grafit potențialul anodic este mai ridicat chiar la densități de curent de circa 7000 A/m².

Anozii de titan acoperiți cu bioxid de plumb prezintă pierderi în greutate în timpul funcționării. Pentru a se putea stabili durata de utilizare a unui astfel de anod, s-a determinat pierderea în greutate, în PbO_2, în funcție de densitatea de curent, la temperatura de 60°C. Rezultatele sînt indicate în figura 5, din care rezultă că, la densități de curent de ordinul 5000 A/m², pierderea în greutate în PbO_2 este de circa 0,05 kg PbO_2 pe tona de clor produs prin electroliză. Pierderea crește la circa 0,6 kg PbO_2 pe tona de clor, la densități de curent de circa 10 000 A/m², după care, pierderea în greutate se mărește foarte repede, ajungînd, pentru densități de curent de circa 15 000 A/m², la 3,5 kg PbO_2 pe tona de clor. După datele din literatură [7], pierderea în greutate la anozii de grafit variază, după procedeu, între 2,35 și 4,25 kg grafit pe tona de clor, pentru densități de curent între 1 300 și 6 000 A/m².

Concluzii

1. Anodul de titan acoperit cu bioxid de plumb, utilizat la electroliza soluției de clorură de sodiu, prezintă caracteristici apropiate de ale anodului de platin și, după cum reiese din graficele 2,3 și 4, prezintă caracteristici mai bune decît anodul de grafit.

2. Pierderea în greutate pe tona de clor, la densități de curent egale, este mai mică la anozii de titan acoperiți cu bioxid de plumb, decît la anozii de grafit, de unde rezultă că schimbarea dimensiunilor este mai lentă la anozii cu oxid de plumb.

3. Electrozii cu oxid de plumb pot funcționa în condiții bune la temperaturi de 60—80°C.

4. Pătura de bioxid de plumb fiind casantă, electrozii cu oxid sînt mai puțin rezistenți la solicitări mecanice decît electrozii de grafit.

Bibliografie

1. de Nora, O. Gallone, P. și, Traini, C. Anodes composed of titanium and lead dioxide. (Oronzio de Nora Impianti Elettrochimici S.a.S.) Patent francez 2000812.
2. Ganey, A. B. Electrodeposition of lead dioxide from alcaline solution. J. Electrochem. Soc. **116**, nr. 11, 1969, p. 1 496.
3. Gibson, F. D. Jr. și Halker, B B.; Thayer, R. L. Electrodeposition of lead dioxide. Patent britanic 1159241
4. Korczynsski, A. și Dylewski R. Przem. Chem. **48**, nr. 5, 1969, p. 274.
5. * * * Anodically depositing lead dioxide coatings on titanium metal. Badische Anilin und Soda-Fabrik A.G. Patent francez, 1534453.
6. Mindt, W. J. Electrochem. Soc. **116**, nr. 8, 1969, p. 1076—80.
7. Mantell, C. L. Electrochemical Engineering, 1960, p. 266.

Fl. T. Bunuş

COMPORTAREA CATALIZATORULUI LA FABRICAREA CLORURII DE VINIL

Prezenţa catalizatorului de clorură mercurică pe suport de cărbune activ joacă un rol esenţial în procesul de sinteză a clorurii de vinil pornind de la componenţii de bază; acidul clorhidric şi acetilena.

Modul de preparare a catalizatorului poate determina calitatea lui, care se reflectă în final prin eficienţa sa şi rezistenţa la uzură în instalaţia industrială.

Procedeul clasic, folosit pe scară largă în industrie, porneşte de la depunerea clorurii mercurice pe cărbune activ, urmată de un tratament termic. Catalizatorul granulat se introduce apoi în reactorul de sinteză tubular, unde se obţine monomerul gazos din materiile prime cunoscute.

Reacţia de sinteză decurge la o temperatură ridicată, cînd pot avea loc pierderi de mercur, micşorînd pe această cale eficacitatea catalizatorului.

Eficacitatea catalizatorului poate, de asemenea, să fie afectată de însăşi otrăvirea lui de către o serie de impurităţi provenind din materia primă folosită.

Trebuie să se ţină seama de cazul cînd materia primă folosită, acetilena, provine din carbura de calciu (carbid). În această alternativă prezenţa arsinei şi fosfinei este certă.

Acestea din urmă pot da o reacţie de adiţie cu monomerul sau chiar cu un alt compus oxigenat prezent, de asemenea, ca impuritate. Prezenţa oxigenului sau a urmelor de vapori de apă nu poate fi complet evitată.

Pornind de la cele enunţate se pot face următoarele observaţii:

— Studiul care urmează să determine comportarea catalizatorului, respectiv eficienţa sa, va trebui să înceapă cu însăşi prepararea acestuia, urmată de efectul tratamentului termic.

— Scăderea eficienţei catalizatorului în timp este un alt factor important nelămurit încă pe deplin.

— Prezenţa impurităţilor anorganice, măsurabile, în monomerul în stare gazoasă poate fi o sursă de micşorare a eficienţei catalizatorului datorită unei eventuale otrăviri a lui.

Metoda propusă pentru efectuarea studiului de faţă se bazează pe folosirea izotopilor radioactivi.

Comportarea catalizatorului de mercur poate fi uşor urmărită dacă încă în etapa iniţială de preparare a acestuia se introduce izotopul său radioactiv ^{203}Hg.

Determinări experimentale şi rezultatele obţinute

Izotopul radioactiv

^{203}Hg folosit pentru a studia comportarea mercurului în clorura mercurică se obţine în reactorul nuclear cu ajutorul neutronilor lenţi. Astfel are loc reacţia nucleară: $^{202}Hg(n,\gamma)^{203}Hg$.

Acesta are un timp de înjumătăţire de 46,9 d şi emite radiaţii β şi γ avînd radiaţia γ caracteristică 0,28 MeV [1].

Mercurul este iradiat sub formă de HgO, care apoi este tratat cu acid clorhidric şi adus la forma de $^{203}HgCl_2$ folosit ca trasor.

Aparatura

Măsurătorile de activităţi se bazează pe emisia γ, deci se va folosi un contor cu scintilaţie NaI(Tl) de 2,5 × 2,4 cm conectat la un numărător electronic.

În cazul determinărilor de impurităţi radioactive sau chiar al mercurului din catalizator iradiat cu neutroni, s-a folosit spectrometria γ. În această alternativă, un contor cu scintilaţii similar cu cel amintit, este conectat la un analizor de impulsuri de tip SA-40 B Intertechnique, prevăzut cu dispozitiv de înregistrare a activităţii pe fiecare canal, precum şi cu corecţia de coincidenţe.

Prepararea catalizatorului marcat

Acesta se prepară conform reţetei de fabricaţie. În soluţia de clorură mercurică încălzită şi marcată cu $^{203}HgCl_2$ se introduc granulele de carbon activ. În timpul operaţiei de preparare, cu agitarea şi recircularea soluţiei, se iau probe de soluţie şi de carbon (suportul catalizatorului) la intervale definite. În acest mod se vor putea urmări scăderea radioactivităţii soluţiei, precum şi creşterea radioactivităţii suportului. Astfel, variaţia radioactivităţii soluţiei în funcţie de timp este dată în tabela 1.

Figura 1 indică comportarea granulelor de carbon în timpul adsorbţiei. Din figura respectivă se poate observa că adsorbţia este mai accentuată în primele 15 min, cînd circa 95% din clorura mercurică a trecut pe suportul activ. Avem, deci, o funcţie reprezentînd concentraţia adsorbită, respectiv o izotermă clasică de adsorbţie.

Instalaţia existentă permite o difuziune rapidă atît în granulă, cît şi în filmul Nernst.

Măsurătorile din figura 1 s-au efectuat pe probe de cîte 30 de granule, valoarea radioactivităţii fiind o medie pentru numărul de granule dat. Această valoare nu poate fi extrapolată la fiecare granulă în parte.

Pentru verificarea radioactivităţii fiecărei granule în parte, fiecare s-a măsurat separat, iar valoarea obţinută s-a normalizat la greutatea de 0,06 g/granulă. Apoi s-a trasat curba activităţii în funcţie de suma greutăţii granulelor. În cadrul a două mostre

Tabela 1

Timp, min	Radioactivitatea, imp/min 10 ml
0	108 700
1	36 900
2	33 000
3	30 000
4	29 700
5	24 000
6	18 000
7	15 700
8	9 800
10	7 600
11	6 400
16	3 800
26	1 800
56	1 000
120	870
180	570

reprezentative, s-au trasat două curbe care apar în figura 2.

Funcțiile respective sînt două drepte trasate prin metoda celor mai mici pătrate, iar punctele experimentale indică comportarea reală a fiecărei granule.

Figura 2 permite, astfel, să se stabilească gradul de neomogenitate a granulelor luate fiecare în parte, respectiv distribuția neuniformă a catalizatorului de la o granulă la alta.

Se poate presupune imediat că un tratament termic nu va aduce o ameliorare a acestei distribuții atunci cînd se trece de la o granulă la alta. Fluctuațiile respective de la dreapta trasată prin metoda celor mai mici pătrate pot fi de ordinul a 15—18%.

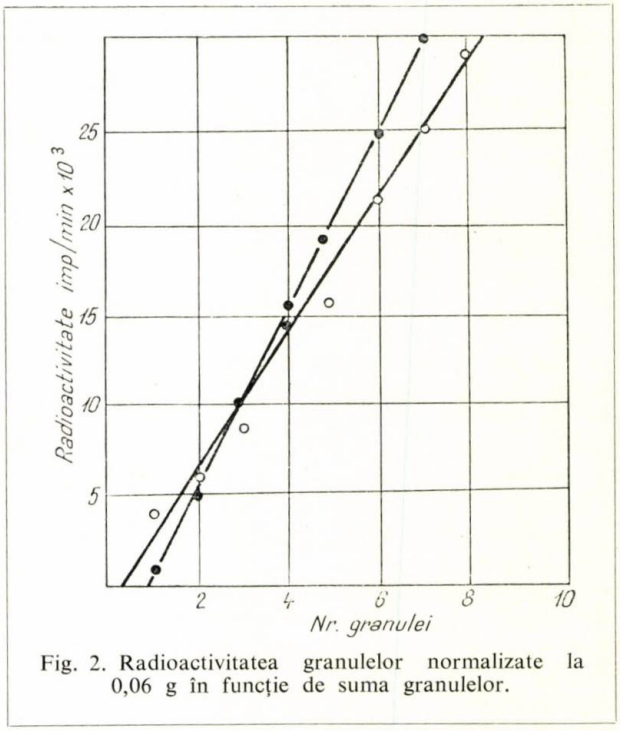


Fig. 2. Radioactivitatea granulelor normalizate la 0,06 g în funcție de suma granulelor.

Distribuția catalizatorului în interiorul granulei

Pentru a studia acum distribuția catalizatorului de clorură mercurică în granula însăși, s-a procedat în modul următor: s-a luat o granulă, s-a polizat cu atenție un strat subțire, apoi s-a cîntărit. S-au efectuat astfel mai multe polizări, iar după fiecare polizare și cîntărire s-a măsurat radioactivitatea granulei.

În figura 3 apar rezultatele unui astfel de studiu pentru trei granule uscate la 30°C, fără un alt tratament termic prealabil. Din această reprezentare grafică se remarcă imediat o micșorare a radioactivității specifice spre interiorul granulei. Acest lucru demonstrează distribuția neuniformă a catalizatorului în suport.

Dezavantajul principal al acestei comportări rezidă în faptul că în timpul folosirii catalizatorului la reacția de sinteză are loc o uzură a suprafeței suportu-

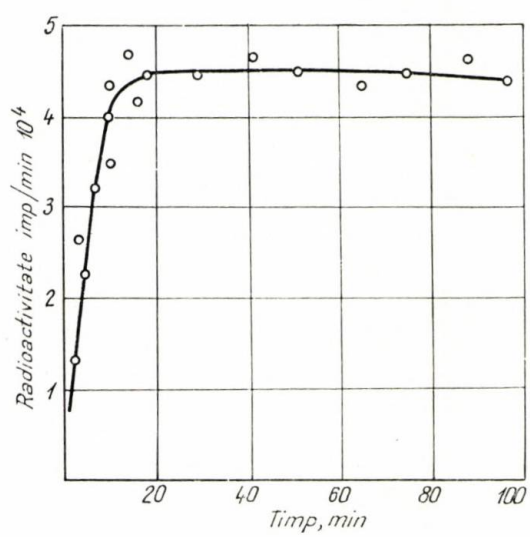


Fig. 1. Adsorbția clorurii mercurice radioactive pe cărbune activ în funcție de timp.

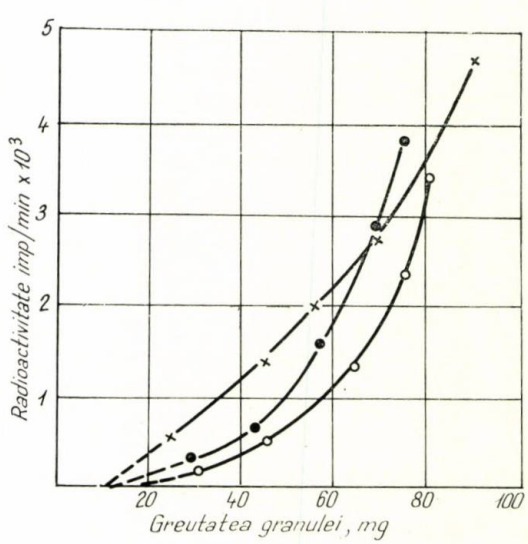


Fig. 3. Radioactivitatea granulelor polizate în funcție de greutatea granulei uscate la 30°C.

lui, cu antrenarea respectivă a catalizatorului și eliminarea lui din sistem.
Consecința imediată se reflectă în scăderea accentuată a eficacității de cataliză.

Pentru evitarea acestei situații se face un tratament termic al granulelor. Acest tratament, efectuat la intervale și temperaturi bine definite, exercită o influență importantă asupra difuziei catalizatorului în suport. Procedînd la fel ca și în cazul redat în figura 3, rezultatele obținute după efectuarea unui tratament termic sînt redate în figura 4. Aici se remarcă o ameliorare netă a distribuirii clorurii mercurice în suportul de carbon activ. Curbele respective pot acum fi mai ușor asimilate cu o dreaptă. În acest caz, radioactivitatea specifică sau, respectiv, cantitatea specifică de catalizator, variază mult mai puțin spre interiorul granulei.

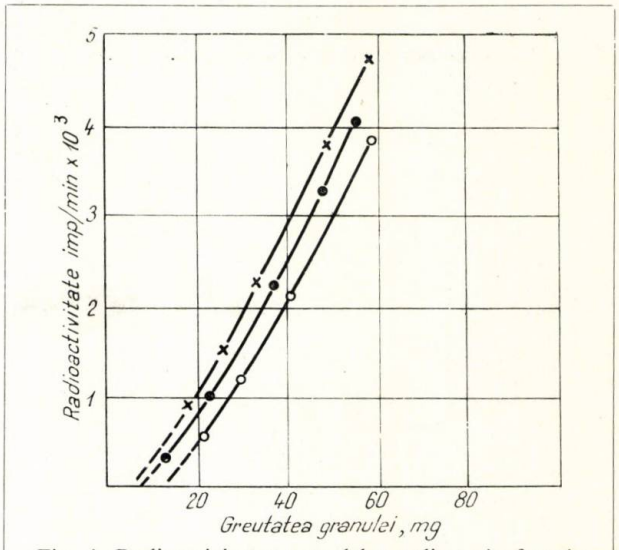


Fig. 4. Radioactivitatea granulelor polizate în funcție de greutatea granulei tratate termic.

Comportarea catalizatorului în reactorul de sinteză

În prealabil s-a menționat, că eficacitatea catalizatorului se poate determina în mod indirect, în timpul perioadei de fabricație, prin determinarea randamentului de conversie al acetilenei. Acest ultim parametru începe să devină inacceptabil în general după 10—11 luni, cînd valorile acetilenei neconvertite pot atinge 0,2—0,3% sau chiar mai mult. În această alternativă s-ar putea deduce că suportul este epuizat sau că are loc o otrăvire a catalizatorului.

Pentru elucidarea acestei comportări, s-au studiat impuritățile anorganice [2, 3] prezente în faza gazoasă în timpul perioadei de fabricație. Determinarea impurităților anorganice în acetilenă și acid clorhidric în fază gazoasă la scară trasoare este foarte dificilă. S-a încercat atunci determinarea lor în monomerul de clorură de vinil lichefiat sau solidificat la temperaturi scăzute (azot lichid), aplicînd metoda activării cu neutroni.

Această metodă a permis într-un studiu prealabil, detecția și determinarea arsenului și bromului în cantități de ordinul a 8.10^{-4}% și, respectiv, $3{,}07.10^{-3}$%. În afară de iradierea cu neutroni lenți a monomerului lichefiat (respectiv solidificat) la temperatura azotului lichid, s-au mai iradiat probe de polimer rezultat prin depozitarea monomerului lichefiat, într-un timp mai îndelungat (fără adaosuri de polimerizare). În acest polimer s-a constatat, de asemenea, prezența arsenului și a bromului, precum și a fosforului, care este de altfel decelat și în proba de monomer lichefiat. Se confirmă, deci, o supoziție anterioară, că unele elemente anorganice, ca cele menționate, pot fi reținute în monomer prin adiție sau printr-un alt proces în care pot interveni și impurități de natură organică. Ultimele nu pot fi determinate prin activarea cu neutroni.

Impuritățile anorganice amintite se vor regăsi apoi în faza de polimerizare, respectiv în produsul finit PVC [3].

Determinarea fosforului în monomer s-a efectuat prin metoda activării cu neutroni și măsurători β, prin stabilirea existenței ^{32}P. În acest caz s-au luat precauții speciale, introducînd corecții de rigoare, ca urmare a reacțiilor nucleare $^{35}Cl(n,\alpha)^{32}P$ sau $^{35}Cl(n,p)^{35}S$ obținute fie cu neutroni lenți, fie rapizi. ^{35}S poate fi eliminat cu ușurință prin absorbție, însă s-a preferat iradierea unor etaloane de acid clorhidric soluție foarte pură astfel că s-a putut scădea contribuția celor două reacții nucleare.

Pentru reacția (n, γ) de interes imediat, cu fosfor impuritate, s-au folosit etaloane de fosfați. S-au făcut supoziții cu privire la reacția nucleară: $^{79}Br(n,\alpha)^{76}As$ și s-a ajuns la concluzia că aceasta nu interferează, cu arsenul prezent ca impuritate.

Conținutul fosforului în monomer a fost de 2.10^{-2}%.

Așa cum era de așteptat, sursa de arsen și fosfor este carbura de calciu în care cele două componente impuritate se află sub formă de fosfură și arseniură de calciu. Bromul se găsește în permanență în acidul clorhidric soluție.

Ca urmare a celor discutate, sursa de otrăvire a catalizatorului poate să existe.

Aplicînd metoda activării cu neutroni la probe de catalizator epuizat prelevat din reactorul de sinteză, la timpuri de iradiere diferite și folosind spectrometria γ, nu s-a putut pune în evidență existența impurităților anorganice depuse pe catalizator. Acest lucru este ușor explicabil ținînd seama de cantitatea mare de mercur prezentă în suport, care de asemenea se activează.

Timpul de înjumătățire mare a ^{203}Hg rezultat, precum și activitatea mare indusă contribue la acest inconvenient.

Spectrul γ al ^{203}Hg acoperă oricare alt „pic" al unei alte eventuale impurități prezente în urme, făcînd imposibilă detecția ei.

În sfîrșit, metoda activării cu neutroni permite determinarea exactă a mercurului în suportul epuizat, folosind un standard de catalizator proaspăt preparat. Apare, deci, o identitate perfectă între probă și standard, așa că și precizia metodei este mare. Se știe că metoda chimică de determinare a mercurului în suport este destul de neprecisă, necesitînd un timp îndelungat de solubilizare prin digestie, fără să existe certitudinea unei treceri complete a mercurului în soluție. Metoda din această lucrare va permite, deci, verificarea metodei chimice.

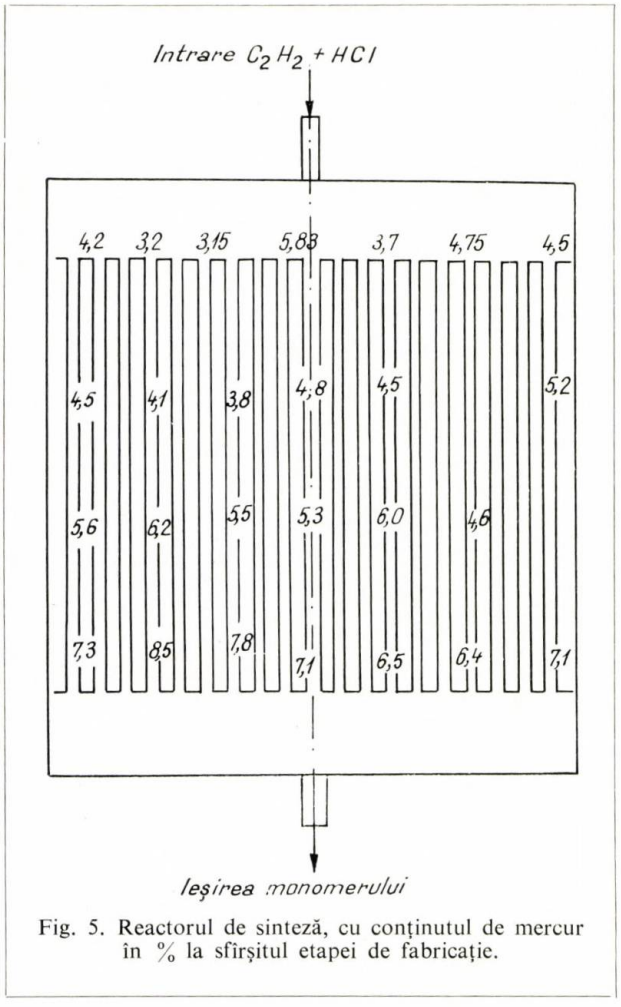


Fig. 5. Reactorul de sinteză, cu conţinutul de mercur în % la sfîrşitul etapei de fabricaţie.

Determinarea mercurului prelevat din diferite poziţii ale reactorului de sinteză permite să se stabilească distribuţia acestuia la sfîrşitul etapei de fabricaţie.

În figura 5 este reprezentată această distribuţie în mod schematic.

Trebuie subliniat faptul că iniţial clorura mercurică a fost uniform distribuită în reactorul de sinteză, avînd o concentraţie de 10,7% Hg.

Din figura 5 se observă că epuizarea cea mai avansată apare în partea superioară a reactorului, adică în zona de intrare a gazului. Concentraţia în această zonă este de ordinul a 3% Hg, adică o epuizare avansată. Această concentraţie creşte apoi treptat spre partea inferioară, atingînd valori maxime la ieşire din reactor, şi anume 6—8%. Acest fapt explică eficacitatea scăzută a catalizatorului spre sfîrşitul etapei de fabricaţie. Pierderea de mercur este importantă. Figura 5 nu dă situaţia exactă a tuturor tuburilor din reactor, dar dă o idee asupra distribuţiei catalizatorului.

În ceea ce priveşte distribuţia radială a catalizatorului epuizat, nu se poate stabili o regulă ca cea precedentă. Desigur, un factor important care influenţează distribuţia este rezistenţa diferită la trecerea gazului.

Concluzii

— Studiul efectuat cu ajutorul izotopilor radioactivi a permis să se tragă unele concluzii asupra comportării catalizatorului de la preparare pînă la evacuare.

— S-a verificat adsorbţia catalizatorului pe suport.

— Distribuţia catalizatorului diferă de la o granulă la alta şi tratamentul termic nu influenţează cu nimic această proprietate.

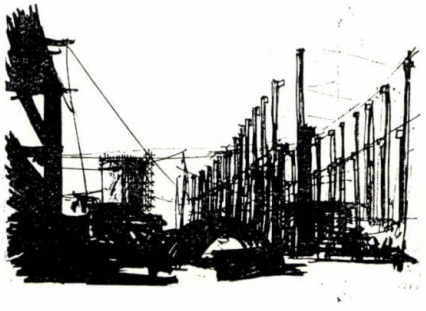
— Distribuţia catalizatorului în aceeaşi granulă nu este uniformă, concentraţia sa creşte spre suprafaţa granulei, dar tratamentul termic, provocînd o difuziune spre interior, ameliorează concentraţia specifică.

— S-a stabilit că prezenţa unor impurităţi anorganice în gazul de sinteză ar putea micşora eficacitatea catalizatorului.

— Determinarea mercurului în catalizator a permis să se stabilească pierderile respective, precum şi să explice prin aceasta micşorarea eficacităţii catalizatorului.

Bibliografie

1. Eggebert-Seelmann, W., Pfenning, G. şi Münzel, H., Nuklidkarte, Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung 3rd. ed. Bonn 1968.
2. Bunuş, F. T. şi Murgulescu, S., Talanta **19**, 1972, p. 372.
3. Bunuş, F. T. J. Radioanal. Chemistry (în curs de apariţie.)



A. D. Irod şi R. Mihail

METODE OPTICE DE INVESTIGARE A PROCESELOR DE TRANSFER ÎN INGINERIA CHIMICĂ.

I. VIZUALIZARE FĂRĂ PERTURBAREA MEDIULUI STUDIAT

Studiul transferului de moment, căldură şi masă a putut fi aprofundat în ultimii ani prin apariţia unui mare număr de mijloace experimentale de cercetare. Acestea caută să pună în evidenţă, prin mijloace din ce în ce mai rafinate, intimitatea fenomenelor care apar în condiţii de operare cu interes ştiinţific sau industrial. Într-o formă sau alta, se caută să se măsoare cît mai exact şi cît mai local viteze, temperaturi, concentraţii. Cercetarea experimentală în ingineria chimică s-a preocupat în mod deosebit de stabilirea modelelor de curgere care se formează în diferite aparate, atît pentru faptul că hidrodinamica este interesantă şi importantă în sine, cît şi prin faptul că este determinantă pentru transferul de căldură şi de masă.

Dintre tehnicile experimentale, cele optice au fost întotdeauna preferate de cercetători, deoarece, pe lîngă faptul că deranjează foarte puţin sau chiar de loc mediul studiat, permit o înţelegere mai directă a proceselor care au loc prin generarea senzaţiei de lucru „văzut".

În continuare se expun metodele optice frecvent folosite în investigarea proceselor de transfer în ingineria chimică, căutînd să se facă o apreciere critică a diferitelor tehnici. În prezentul articol sînt examinate tehnicile care permit vizualizarea fără perturbarea mediului studiat, urmînd ca utilizarea trasorilor optici să fie descrisă într-un număr viitor.

1. Umbre

Dacă se explorează cu un fascicul luminos un mediu transparent în care indicele de refracţie este neuniform într-un plan vertical, razele luminoase vor fi deviate în acelaşi plan, formînd pe un ecran E o imagine cu regiuni luminoase şi întunecate. Deviaţia razelor de lumină este proporţională cu variaţia indicelui de refracţie, imaginea apărînd mai clară, mai contrastă, o dată cu creşterea variaţiei indicelui de refracţie. Mărimea devierii razei de lumină pe ecran, Δa, conform figurii 1 [1] defineşte sensibilitatea sistemului de vizualizare prin umbre. Dacă:

$$d' = \frac{d \cdot a}{a - a'}$$

şi:

$$\Delta a = \Delta\alpha \cdot a'$$

atunci:

$$\frac{\Delta a}{d'} = \frac{\Delta\alpha \cdot a'}{d} \cdot \frac{a - a'}{a} \qquad (1)$$

sau, dacă se notează $\frac{a'}{a} = x$:

$$\frac{\Delta a}{d'} = \frac{\Delta\alpha}{d} a\, x(1 - x) \qquad (2)$$

Deoarece, pentru o deviaţie dată $\Delta\alpha$, d şi a sînt constante pentru un mediu cercetat considerat, atunci sensibilitatea sistemului, este proporţională cu $x(1-x)$. Aceasta înseamnă că sensibilitatea maximă se va obţine pentru $x = 0{,}5$. Dacă sursa luminoasă nu

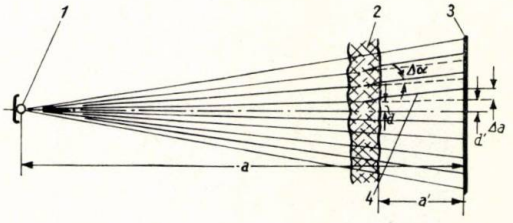


Fig. 1. Devierea razelor luminoase la trecerea printr-un mediu neomogen. Schemă pentru determinarea sensibilităţii sistemului cu umbre:
1 – sursă; *2* – mediu studiat; *3* – ecran translucid.

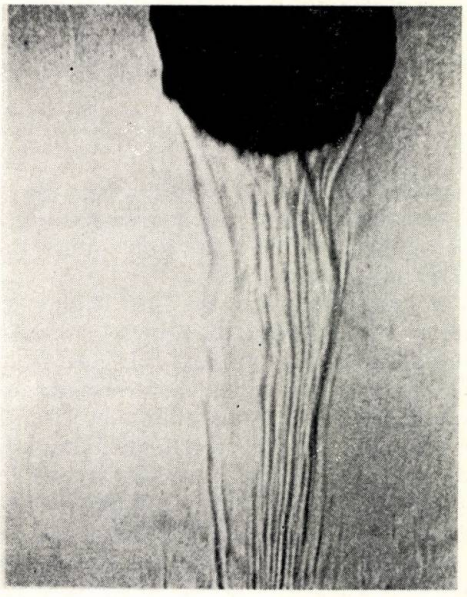


Fig. 2. Vizualizarea prin tehnica umbrelor; dizolvarea unei sfere de acid succinic.

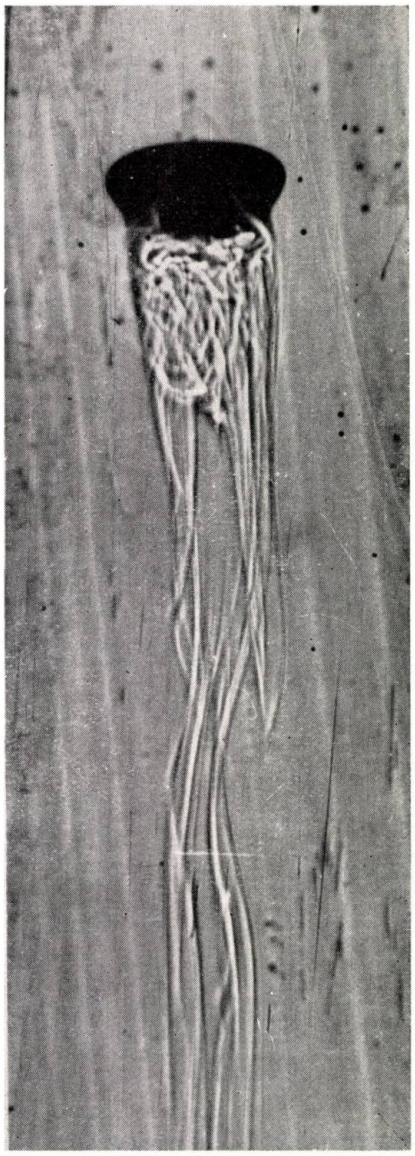


Fig. 3. Vizualizarea prin tehnica umbrelor; dizolvarea unei picături într-un curent ascendent de apă, la $Re_p = 250$ [36].

este suficient de mică în raport cu d, valoarea lui x se alege mai mare de 0,5 [2]. Prin depărtarea ecranului E se obține o mărire a imaginii o dată cu micșorarea clarității acesteia [3].

Cu un aranjament optic cu două lentile, asemănător celui indicat în continuare pentru tehnica Schlieren (mai puțin cuțitul C_2) au fost realizate imagini ale vizualizării curgerii în cazul dizolvării unei sfere de acid succinic într-un mediu fluid (fig. 2). Variațiile într-un plan orizontal ale indicelui de refracție datorită urmelor de acid succinic dizolvat în mediul fluid se observă pe fotografie sub forma unor umbre alungite vertical. Condițiile de fotografiere ale ecranului semitransparent pe care s-a format imaginea au fost: film Orwo 27, sursa luminoasă-bec supravoltat de 45 W, lentile cu distanța focală $f = 18$ cm, expunere 1/30, diafragmă 4, ordin de mărire 1:2,5. Fotografia din figura 3 reprezintă o vizualizare a modelului de curgere creat la dizolvarea unei picături de anilină într-un curent ascendent de apă pentru $Re_p = 250$ (calculat pentru diametrul picăturii). În acest caz s-a modificat aranjamentul optic astfel: sursa luminoasă, sistemul de focalizare al luminii și mediul cercetat fiind plasate înaintea a două lentile cu distanța focală $f = 18$ cm (diametrul de 10 cm), aranjate pentru o mărire convenabilă a imaginii proiectate pe ecran.

Cînd mediul analizat are o lărgime mai mare în sensul de propagare a fasciculului luminos, aranjamentul optic poate fi modificat ca în figura 4 [4]. Imaginea înregistrată pe peliculă color permite, cu ajutorul unui calcul geometric simplu, stabilirea coordonatelor spațiale ale neuniformității pe baza distanței umbrelor obținute în cele două culori (roșu și albastru):

$$X_A = \frac{L \cdot h}{\Delta A + h}, \quad Y_A = y_A \cdot \frac{h}{h + \Delta A},$$

$$Z_A = z_A \frac{h}{h + \Delta A}$$

Condițiile concrete oferite de secțiunea de lucru fac posibilă introducerea unor modificări în această tehnică. De exemplu, pe peretele unei cuve care conține o soluție cu un gradient de concentrație vertical, se fixează o sîrmă subțire de oțel la 45° față de orizontală [5]. Variațiile indicelui de refracție vor produce o imagine deformată a sîrmei pe un ecran plasat pe peretele opus al cuvei. Valoarea abaterilor de la profilul drept al sîrmei, care s-ar fi obținut într-un mediu uniform, se determină pe imaginea proiectată pe ecran. Etalonarea abaterilor de la profilul drept, în funcție de variația cunoscută a indicelui de refracție, permite determinarea variației indicelui de refracție pentru un mediu oarecare.

Tehnica umbrelor se remarcă prin simplitatea sa, necesitînd aranjamente optice nepretențioase, ușor accesibile și de aceea este frecvent folosită.

2. Tehnica Schlieren

Toepller a realizat în anul 1906 un aranjament optic care a permis vizualizarea unei neomogenități locale a mediului („Schliere") prin comportarea diferită a luminii în funcție de indicele de refracție a mediului transparent străbătut. Spotul luminos provenit de la o sursă de lumină este obturat de o fantă cu o deschidere dată 2 d (fig. 5) [1]. Dacă

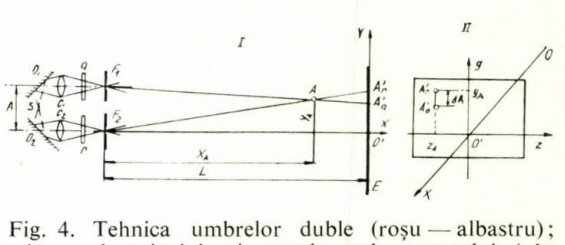


Fig. 4. Tehnica umbrelor duble (roșu — albastru); schema de principiu și coordonatele punctului A în spațiu (I) și în imagine (II):
s — sursă de lumină; C_1C_2 — lentile condensoare; a, r — filtre: albastru și roșu; F_1, F_2 — fante; A — neuniformitatea studiată; E — ecran translucid.

în fața fasciculului de lumină paralel se intercalează un cuțit C acesta va opri lumina, iar imaginea va apărea întunecată pe un ecran E. Prin introducerea înaintea cuțitului C a unei neuniformități, razele de lumină deviate vor ocoli marginea cuțitului și vor lumina ecranul I.

În interpretarea imaginii realizate prin tehnica Schlieren se consideră relația existentă între indicele de refracție și variabila considerată (densitate, presiune, concentrație etc.) a mediului studiat. Pentru o soluție cu densitatea ρ (g/cm^3) la 18°C și lungimea de undă a luminii incidente $\lambda = 5893$ Å, variația indicelui este dată sub forma [5]:

$$n = 1{,}330 + 0{,}231\ (\rho - 1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Inițial folosită pentru vizualizări în gaze, tehnica Schlieren dă rezultate mai exacte în mediile lichide, datorită influenței mai sensibile a indicelui de refracție la transformările fizico-chimice. Diverse scheme optice propuse se diferențiază după grosimea stratului de fluid analizat și precizia experimentală impusă de necesitatea interpretării cantitative a fenomenului studiat [6, 7, 8].

2.1. Cînd în spațiul LC_2, fig. 6 [4], apare o neuniformitate, cuțitul C_2 va obtura fasciculul de lumină în lipsa neuniformităților; apariția unei neuniformități în mediul străbătut de fasciculul luminos va apărea pe ecran sub forma unei regiuni cu striuri luminoase pe fond întunecat, caracteristic imaginii Schlieren. Precizia determinării este proporțională cu distanța focală L și invers proporțională cu distanța dintre cuțitul C_2 și imaginea cuțitului C_1 (sau lățimea fantei). În general se lucrează cu lentile avînd distanța focală $f = 300 \ldots 500$ mm și fante de 0,2—2 mm, subiectul așezîndu-se în imediata vecinătate a lentilei, pentru a se obține o deviere liniară cît mai mare în planul C_2. Pentru analizarea unor cîmpuri mai largi lentila poate fi înlocuită cu o oglindă sferică concavă [9]. O altă schemă optică care redă mai fidel dimensiunile mediului studiat, evitînd deformarea spre marginea imaginii, este arătată în figura 7 [4]. Mărimea imaginii nu mai depinde de poziția neuniformității între lentilele L_1, L_2, ci numai de distanța focală și de poziția obiectivului. Raportul între mărimea imaginii și cea a originalului se determină fotografiind o riglă gradată, transparentă plan paralelă, plasată între lentilele L_1, L_2. Eventual lentilele L_1 și L_2 pot fi înlocuite cu două oglinzi sferice concave între care se realizează un fascicul paralel de lumină [10].

Sursa luminoasă folosită trebuie să îndeplinească următoarele condiții: intensitate suficientă a fasciculului luminos, dimensiune punctiformă a sursei, eventual o lumină monocromatică care să evite efectele de descompunere a luminii pe imaginea Schlieren. Dintre sursele clasice termice se folosesc becuri normale cu lumină albă punctiformă, dar în special becuri cu vapori de mercur [5,6]. În ultimul timp există tendința de înlocuire a acestora cu surse laser care produc un spot luminos coerent, intens, îngust și paralel [10,11,12].

Fotografia din figura 8 reprezintă vizualizarea prin tehnica Schlieren (aranjamentul optic cu două lentile) a dizolvării unei sfere de acid succinic într-un mediu fluid. Comparată cu imaginea obținută prin metoda umbrelor (fig. 2) aceasta se deosebește prin striațiile

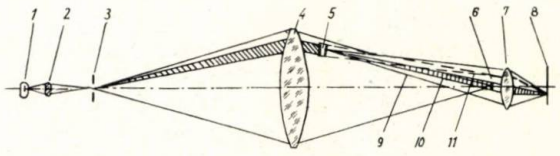


Fig. 5. Principiul obținerii imaginii „Schlieren'': *1, 2* — sursă de lumină; *3* — diafragmă; *4* — lentilă (cap Schlieren); *5* — neuniformitatea studiată; *6* — cuțit Schlieren; *7* — obiectiv de formare a imaginii; *8* — material foto; *9* — fascicul de lumină care formează imaginea; *10* — fascicul de lumină acoperit de cuțitul Schlieren; *11* — fascicul de lumină deviat de neomogenitate.

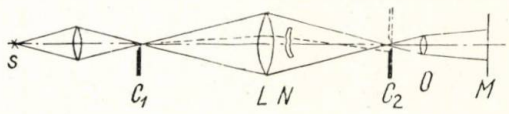


Fig. 6. Tehnica Schlieren cu o singură lentilă: C_1 — cuțit sau fantă; C_2 — cuțitn Schliere; OM — aparat de fotografiat; N — neuniformitatea studiată.

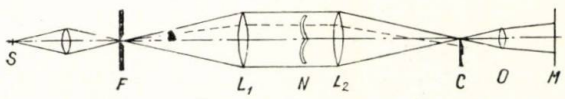


Fig. 7. Tehnica Schlieren cu două lentile.

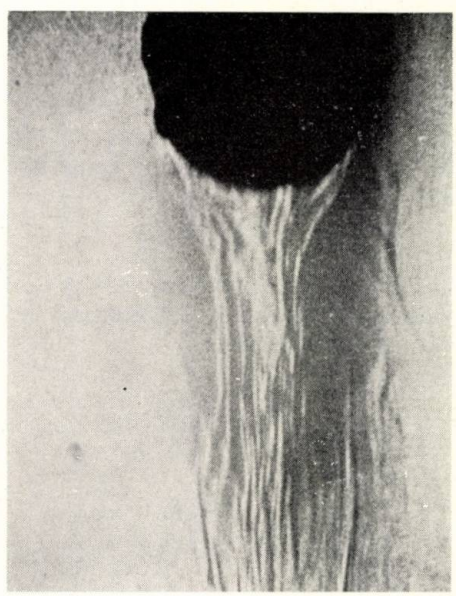


Fig. 8. Dizolvarea sferei de acid succinic, vizualizată prin tehnică Schlieren (de comparat cu fig. 2).

luminoase datorate razelor de lumină deviate de neuniformitatea mediului studiat.

Înlocuind cuțitul C_1 cu filtre înguste de culori diferite, despărțite de dungi negre de aceeași lățime, se poate stabili gradul de deviere din culoarea striului, cunoscîndu-se lățimea dungilor colorate [4]. De exemplu, la focalizarea imaginii fantei pe dunga neagră dintre filtrele galbene și verde (pentru combinația alb-roșu-galben-verde-albastru-alb) pe o lățime de 2 mm, valoarea deviației razei va fi următoarea: pentru striuri galbene și verzi 0—12′, roșii-albastre 12—24′, albe 24—36′.

O tehnică specială este folosită pentru obținerea unor imagini policrome [13]. Aici neuniformitățile

din mediul studiat apar sub forma unor variații de nuanță a culorii.

2.2. În tehnica Schlieren, variația indicelui de refracție într-o direcție perpendiculară la aceea a luminii provoacă schimbarea direcției razelor de lumină cu unghiul $\Delta\alpha$, după parcurgerea distanței l în mediul considerat. Acest unghi este în funcție de gradientul indicelui de refracție dn/dx [9]. Dacă I este intensitatea fasciculului de lumină, atunci deviația $\Delta\alpha$ va fi:

$$\Delta\alpha = \int_0^l \frac{1}{x}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}l \tag{4}$$

folosind relația (3), transcrisă într-o formă generală: $n - 1 = k\,\rho$, unde k este o constantă depinzînd de mediul studiat, rezultă:

$$\Delta\alpha = \int_0^l \frac{k}{k\rho + 1}\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}l \tag{5}$$

Sensibilitatea sistemului poate fi estimată din schimbarea procentuală produsă în contrastul imaginii Schlieren pentru o perturbare dată. Dacă imaginea este fotografiată, atunci definiția poate fi extinsă și sensibilitatea va fi bine caracterizată de schimbarea densității filmului. Pentru un film dat, un anumit timp de expunere, menținerea constantă a condițiilor de prelucrare a filmului (developare, uscare), o anumită sursă de lumină, densitatea optică este în anumite limite o funcție de intensitatea luminii. $D = f$ (lgIt). Pentru timpul de expunere t constant se poate scrie:

$$D = k_1 \ln I + k_2 \tag{6}$$

unde D este densitatea optică pe film și k_1, k_2 constante. Variația de densitate ΔD produsă de o mică variație a intensității I va fi:

$$\Delta D = \frac{k_1}{I}\Delta I \tag{7}$$

și deci:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{k_1 \Delta I}{(k_1 \ln I + k_2) I} \tag{8}$$

Considerînd distanța d — jumătate din deschiderea fantei — se poate scrie relația:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta\alpha}{d/x} \text{ sau } \Delta I = \frac{x\,\Delta\alpha\, I}{d} \tag{9}$$

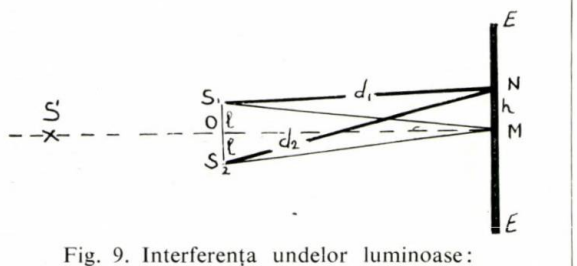


Fig. 9. Interferența undelor luminoase:
S_1, S_2 — sursa de lumină; E — ecran.

Din relațiile (8) și (9) se obține:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{k_1}{k_1 \ln I + k_2}\frac{x\,\Delta\alpha}{d} \tag{10}$$

Rezultă că sensibilitatea tehnicii Schlieren este dată de următorii factori: natura filmului, intensitatea luminii care impresionează filmul, sistemul optic, deviația produsă de neuniformitatea mediului studiat. Prin măsurarea densităților optice pe film se determină raportul $\Delta D/D$ și apoi, din relația (10), deviația $\Delta\alpha$. După determinarea devierii $\Delta\alpha$ se deduce, într-o relație de tipul (5), valoarea locală a densității care caracterizează neuniformitatea mediului studiat.

Vizualizarea prin tehnica Schlieren este folosită în special ca o metodă de determinare calitativă, încercările de extragere a unor informații cantitative, folosind, de exemplu, relații de tipul celor formulate mai înainte, sînt greoaie, exactitatea fiind insuficientă. De asemenea, zona de inspecție este limitată de dimensiunea lentilelor sau a oglinzilor, pentru cuprinderea întregii secțiuni studiate fiind necesare mai multe fotografieri [6].

3. Interferometrie

Interferența optică permite vizualizări de o calitate deosebită, concomitent cu o evaluare cantitativă suficient de exactă. Realizarea unei interferențe optice se bazează pe următorul principiu: vibrațiile undelor luminoase provenite de la două surse S_1 și S_2 (fig. 9 [14]) la punctul de întîlnire M, de pe un ecran E, pot fi în fază (intensitatea rezultantă maximă) sau în opoziție de fază (intensitatea rezultantă minimă):

$$d_2 - d_1 = m\lambda \tag{11}$$

$$d_2 - d_1 = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \tag{12}$$

Din considerarea unor relații geometrice simple aplicate schemei din figură ($d_1 + d_2 \equiv 2d$; $d \simeq D$), rezultă:

$$d_2 - d_1 = h\frac{2\,l}{D} \tag{13}$$

care împreună cu relațiile (11), (12) vor da:

$$h = m\frac{D}{2\,l}$$

$$h = \left(m + \frac{1}{2}\right)\frac{D}{2\,l}$$

De aici rezultă distanța dintre două maxime sau două minime vecine $\left(\frac{D}{2l}\cdot h\right)$ și, deci, factorii care determină sensibilitatea sistemului interferometric utilizat: distanța dintre franjele interferometrice va fi direct proporțională cu distanța sursă-ecran și invers proporțională cu distanța 2 l dintre surse. Claritatea imaginii obținută prin metoda interferometrică depinde de dimensiunile și de natura izvorului de lumină. Pentru toate valorile λ corespund maxime și minime de un ordin sau altul, a unei lungimi de undă oarecare, pentru fiecare punct (h) de pe ecran. Așadar,

golul dintre maximele vecine va fi completat cu maximele corespunzătoare lungimilor de undă nedistincte, aceasta exprimîndu-se prin relaţia $(m + 1)\ \lambda = m\ (\lambda + \Delta\lambda)$ adică $\Delta\lambda = \lambda/m$. Pentru realizarea unei imagini corespunzătoare se adoptă diverse surse de lumină şi sisteme optice.

La interferometrul Michelson, de exemplu, prin deplasarea uneia dintre oglinzile sistemului distanţa $\lambda/2$ se produce o lărgire a franjelor de interferenţă spre marginea cîmpului, odată cu apariţia în centrul cîmpului a unei noi linii. În acest fel, cunoscînd λ se poate determina deplasarea oglinzii prin considerarea inelelor care apar sau dispar în centrul sistemului de inele.

La interferometrul Jeanin, în calea uneia dintre faze se interpune un mediu transparent oarecare avînd indicele n_2; diferenţa de drum va fi: $n_2 d - n_1 d$, unde n_1 este indicele de refracţie pentru mediul străbătut de raza de referinţă [14]. Exprimată în lungimi de undă, diferenţa de drum introdusă va fi $m\lambda$, figura de interferenţă deplasîndu-se cu m franje, la introducerea în sistem a mediului studiat. Utilizînd relaţia $l\ (n_2 - n_1) = m'\lambda$ şi determinînd valoarea lui m se poate calcula indicele de refracţie al substanţei introduse şi, prin aceasta, modificarea cîmpului de temperatură sau de concentraţie. Un interferometru mult utilizat în special pentru studierea unor cîmpuri de temperatură este schiţat în figura 10 [1]. Acest interferometru reproduce şi imaginea obiectului analizat o dată cu imaginea interferometrică propriu-zisă. Datorită informaţiilor exacte pe care le oferă, metoda interferometrică este frecvent folosită: determinarea formei şi grosimii unei pînze de lichid formate la ieşirea dintr-un tub de pulverizare [15], modificările produse pe o suprafaţă solidă la căderea unei sfere de oţel într-un mediu fluid [15, 16], efectele descărcării corona într-un gaz [17, 18], transferul termic de la o sîrmă orizontală încălzită electric [19, 20], perturbaţiile în cîmpul de temperaturi produs de o lamă cu vibraţie controlată (fig. 11) [21, 22], măsurarea fluctuaţiilor foarte rapide de presiune [23] etc. Recent holografia a fost utilizată la analizarea imaginilor interferometrice [24, 25, 26]. Se poate recurge în acest sens la un interferometru de tip comparativ (Michelson), în care unda de referinţă este comparată cu undele provenite de la obiect, înainte şi după transformarea fizică studiată [11]. O altă posibilitate este înregistrarea dublă: iniţial se face o expunere holografică cu obiectul în poziţia de referinţă şi apoi o a doua expunere este făcută cu un aranjament optic identic, dar cu obiectul în starea modificată [26], de exemplu după încălzire, tensionare etc. După prelucrarea filmului, holograma va putea reconstitui două fronturi de undă reprezentînd suprafaţa înainte şi după deformare, sub forma unei imagini specifice interferometrice.

4. Vizualizarea mediilor birefringente

Anumite lichide pure sau suspensii coloidale devin birefringente în urma unei orientări preferenţiale impuse moleculelor într-un cîmp de forţă [27]. Astfel, într-un lichid în curgere, birefringenţa poate fi o consecinţă a efortului tangenţial şi devine vizibilă

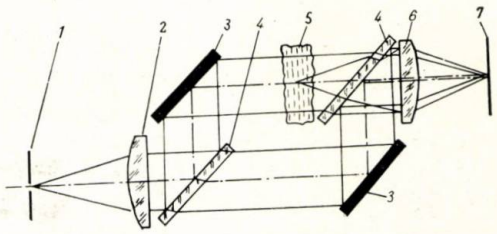


Fig. 10. Interferometru tip Mach — Zehnder:
1 — fantă; *2* — lentile; *3* — oglindă plană; *4* — placă de sticlă plan paralelă; *5* — mediul studiat ; *6, 7* — formarea imaginii.

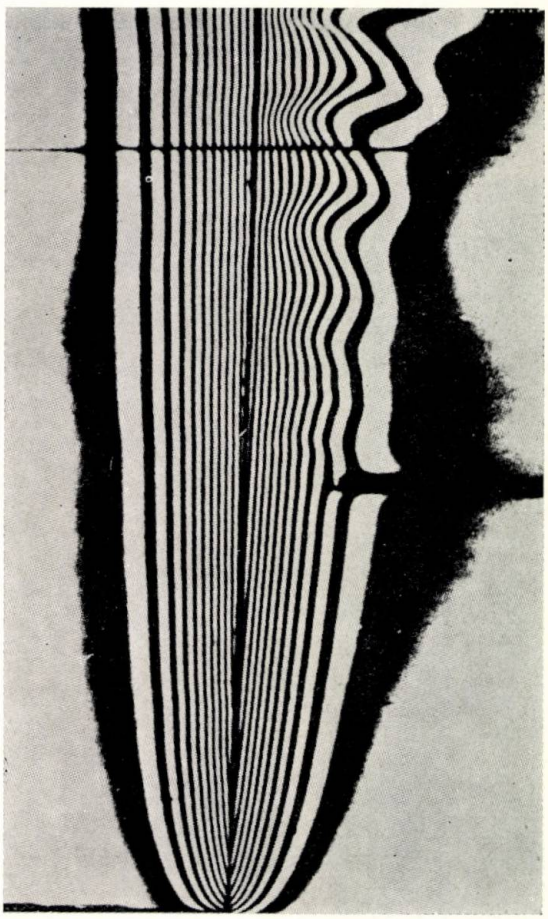


Fig. 11. Cîmp de temperatură vizualizat interferometric; sîrmă orizontală încălzită electric. Introducerea unei lamele (dreapta mijloc în imagine) produce o perturbare a cîmpului de temperatură [21, 22].

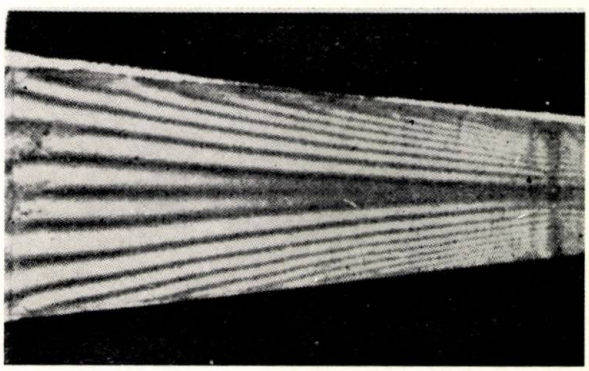


Fig. 12. Vizualizarea cu ajutorul unor medii birefringente; curgerea unui fluid într-un canal cu secţiune variabilă [27].

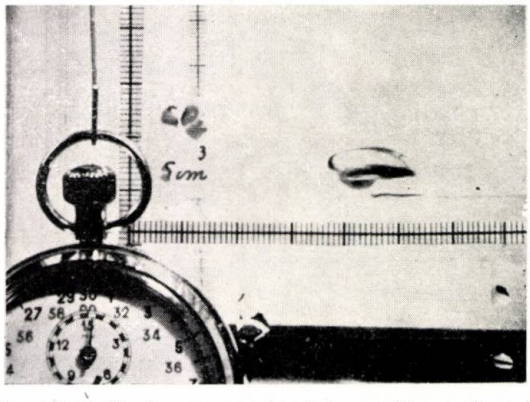


Fig. 13. Bulă de gaz menținută în poziție staționară într-o coloană cu curgere descendentă de lichid; fotografiere directă [37].

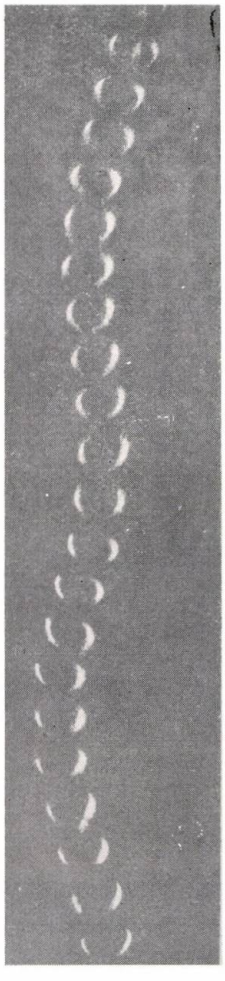


Fig. 14. Înregistrarea succesivă a traiectoriei unei picături în cădere într-un sistem dispers lichid-lichid [38].

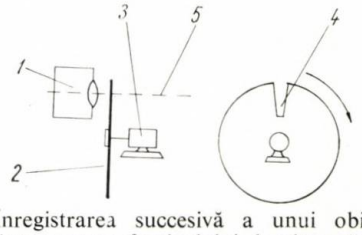


Fig. 15. Înregistrarea succesivă a unui obiectiv în mișcare; întreruperea fasciculului luminos înainte de intrare în aparatul de fotografiat:

1 — aparat de fotografiat; *2* — disc rotitor; *3* — motor pentru angrenare; *4* — fanta discului; 5 — axul optic.

printr-o imagine de interferență la trecerea unui fascicul de lumină polarizată. Aceste imagini sînt compuse din dungi alternînde, luminoase și întunecate care apar imobile în regim laminar, (fig. 12) și cu o formă întîmplătoare, în regim turbulent. Formarea dungilor negre (dacă lumina folosită este monocromatică) sau de o culoare anumită (dacă lumina folosită este albă) se datorește rotirii planului luminii de către porțiunile din fluid supuse efortului tangențial. Valoarea dublei refracții crește o dată cu efortul tangențial pentru un lichid birefringent dat. Pentru o adîncime și natură a lichidului date există o anumită valoare a efortului tangențial asociată cu fiecare bandă în modelul de interferență. De aici posibilitatea determinării cantitative a distribuției efortului tangențial pentru un lichid în care s-a stabilit o relație între efortul tangențial și valoarea dublei refracții. Aceasta se stabilește prin supunerea lichidului la un regim cunoscut de eforturi tangențiale [27, 28]. Cele mai uzuale medii birefringente sînt: soluția coloidală de pentoxid de vanadiu în apă, soluții de bentonite, etilceluloză în solvent metil-celosolv [29].

Metoda este limitată la modelele de curgere bidimensională. La curgeri tridimensionale, birefringența observată reprezintă o însumare completă, greu de interpretat, a rotațiilor individuale ale planului de polarizare a luminii. Indicațiile cantitative ale metodei introduc erori în limitele $\pm$ 15%. Rezultate mai sigure se obțin în soluții diluate, dar aici efectele optice slabe necesită o sensibilitate mărită în sistemul de măsurare [30]. Ca dificultăți practice, chiar pentru determinări calitative, sînt de notat: prepararea fluidului de lucru, ceea ce reduce aplicabilitatea metodei la sisteme de curgere mici, recirculate; necesitatea păstrării în limite strînse a temperaturii și a concentrației soluției pentru menținerea relației de etalonare; interpretarea îngreuiată de suprapunere a efectelor datorate mișcării Browniene.

5. Înregistrarea fotografică directă

Adeseori, fenomenele de transfer de moment sau de masă studiate reclamă numai determinarea unei traiectorii (de exemplu, pentru deducerea unei viteze) sau a variației unei dimensiuni (fig. 13), în special în cazul sistemelor disperse în care are loc un transfer de masă. În astfel de cazuri se pot obține informații deosebit de utile prin înregistrare fotografică directă a subiectului vizibil.

O situație frecvent întîlnită este înregistrarea succesivă a traiectoriei unei particule care se mișcă într-un mediu fluid (fig. 14). Înregistrarea fotografică poate fi făcută prin iluminarea intermitentă și o singură declanșare a aparatului de fotografiat sau prin folosirea unor aparate de filmat cu mare viteză. Iluminarea intermitentă se realizează, în general, prin obturarea alternativă a fasciculului luminos: pe cale mecanică, (fig. 15), pentru frecvențe scăzute (150 imagini/s); cu fulgerul electronic stroboscopic pentru frecvențe medii (5000 imagini/s) cu obturatoare speciale pentru frecvențe înalte. Primele două tipuri sînt mai folosite, cel pentru frecvențe medii realizînd durate de expunere suficient de scurte (1—3 μ s.) cu o tensiune ridicată și o capacitate mică în circuitul electric. Din considerarea intervalului de timp dintre

două iluminări şi distanţa în planul focal a poziţiilor succesive ale particulei (picăturii) se poate deduce viteza de deplasare a acesteia. Ca indicaţie de adoptare a unui anumit domeniu al frecvenţei de întrerupere a spotului luminos poate fi utilizată formula $N = 0{,}8\ v\ \max/l_0$ imagini/s, unde v max este viteza maximă a obiectului, iar l_0 — lungimea obiectului în sensul mişcării [4].

La studierea curgerii unor picături cu diametrul de 30—300 μm într-un curent de gaz cu viteza de 20—60 m/s, s-a utilizat un aranjament care să permită efectuarea unor înregistrări fotografice succesive, (fig. 16) [31]. La semnalul de declanşare a aparatului de fotografiat este iniţiată, prin intermediul dispozitivului A, iluminarea de la unitatea A'. O parte a fasciculului luminos trece prin condensor la secţiunea de lucru, alta atinge fotocelula dispozitivului B, care după un interval de timp, fixat după necesitate (între 3 şi 100 μ s.), declanşează spotul luminos de la unitatea B'.

Una dintre imperfecţiunile tehnicilor de fotografiere directă se referă la limitarea reproducerilor numai în planul focal al aparatului de fotografiat. Astfel, o picătură cu un diametru sub 500 μ poate devia de la căderea verticală, schimbîndu-şi poziţia de la 2 la 1 (fig. 17) [31], ieşind din planul focal. Soluţia adoptată: împărţirea fasciculului luminos prin planul semitransparent AB, focalizarea făcîndu-se în aşa fel încît cîmpurile 1 şi 2 să poată fi înregistrate cu aceeaşi claritate de primul şi, respectiv, al doilea aparat de fotografiat. Realizînd acest sistem cu împărţirea spotului luminos în două sau mai multe direcţii, indiferent de mişcarea întîmplătoare a figurii, se obţine prin declanşarea simultană a aparatelor de fotografiat o imagine clară pe unul dintre filmele expuse.

Pentru înregistrarea fotografică a particulelor în mişcare este utilizată şi holografia [32]. În contrast cu posibilităţile limitate ale fotografiei convenţionale, holografia permite observarea prin reconstrucţia unei imagini tridimensionale, indiferent de poziţia particulei urmărite.

La înregistrările fotografice ale curgerilor bifazice lichid — gaz apar dificultăţi datorate producerii unor efecte complexe de refracţie, reflexie şi absorbţie, îngreuind interpretarea imaginilor fotografiate. S-a încercat eliminarea acestor inconveniente prin folosirea concomitentă a radiografiei X, la care procesul determinant este absorbţia, şi fotografia convenţională [33, 34, 35].

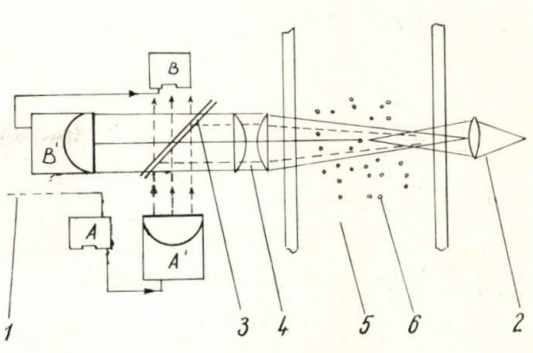


Fig. 16. Vizualizarea deplasării unor bule de lichid într-un curent de gaz prin iluminare intermitentă pentru înregistrare succesivă:

1 — semnal declanşare aparat fotografic; *2* — aparat fotografic; *3* — plan semitransparent; *4* — condensor; *5, 6* — mediul analizat; *AA'* — primul sistem de iluminare; *BB'* — al doilea sistem de iluminare.

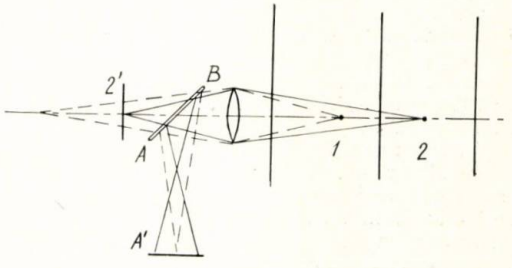


Fig. 17. Fotografierea unei particule avînd o mişcare întîmplătoare:

1, 2 — poziţiile obiectului studiat; *AB* — plan semitransparent; *1' 2'* — materialele fotosensibile ale aparatelor de fotografiat focalizate pentru planul *1* şi, respectiv *2*.

Bibliografie

1. Diedrich, V. Methoden der Film — und Photoanalyse, I, Berlin 1966.
2. Schardin, H. Ergebn. der exacten Naturwissenschaften, 1942.
3. Fayolle, P. şi Naslin, P. Photographie instantaneé et cinématographie ultrarapide, Ed. 1 Revue d'Optique, Paris, 1950.
4. Ondrejczik, C., Goldhaar, I. şi Petculescu, A. Aplicaţii ale fotografiei în ştiinţă şi tehnică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970.
5. Mowbray, D. E. J. Fluid. Mech., **27,** 1967, p. 595.
6. Hahn, M. J. Fluid. Mech., **24,** 1966, p. 209.
7. Bagshaw, J. R. şi Fitton, D. J. Phot. Sci., **15,** 1967, p. 197.
8. Schorr, A. W. şi Gebhart, B. Int. J. Heat Mass Transfer, **13,** 1970, p. 557.
9. Murray, W. L. J. Phot. Sci., **15,** 1967, p. 191.
10. Webster, J. M., şi Graham, R. W. The J. Phot. Sci., **16,** 1968, p. 49.
11. Butters, J. M. şi Denby, D. J. Phot. Sci., **18,** 1970, p. 60.
12. Webster, J. M. şi Siddon, O. J. J. Phot. Sci., **17,** 1969, p. 25.
13. Rotem, Z. şi Claassen, L. J. Fluid. Mech., **39,** 1969, p. 173.
14. Landsberg, G. S. Optica, ed. II-a, Ed. tehnică, Bucureşti, 1958.
15. Newitt, D. M., Dombrowscky, N. şi Ward, D. E. Phot. Sci., **9,** 1961.
16. Westlake, F. J. şi Cameron, A. J. Photogr. Sci., **17,** 1969, p. 137.
17. Franke, M. E., Trans A.S.M.E. ser. C.J. Heat Transfer, **91,** 1969, p. 427.
18. Gille, J., J. Fluid. Mech., **30,** 1967, p. 371.
19. Gebhart, B. Trans A.S.M.E. ser. C.J Heat Transfer, **91,** 1969, p. 293.
20. Gebhart, B., Pera, L. şi Schorr, A. W. Int. J. Heat Mass Transfer, **13,** 1970, p. 161.
21. Gebhart, B. trans A.S.M.E. ser. C. J. Heat. Transfer, **91,** 1969. p. 293
22. Polyneropoulis, C. E. şi Gebhart, B. J. Fluid. Mech., **30,** 1967, p. 225.
23. Butters, H. N. şi Denby, D., J. Phot., Sci., **18,** 1970, p. 60.
24. Burch, J. M., Ennos, A. E. şi Wilton, R. J. Nature, **209,** 1966, p. 1 015.
25. Archbold, E. şi Eunos, A. E. Nature, **217,** 1968, p. 942.
26. Gates, J. W. C. J. Phot. Sci., **19,** 1971, p. 64
27. Prados, J. W. şi Peebles, F. N. A. I. Ch. E. J., **5,** 1959, p. 225.
28. Wayland, H. J. Appl. Phys., **26,** 1955, p. 1 197.
29. Clayton, B. R. şi Massey, B. S. J. Scientific, Instruments, **44,** 1967, p. 2.
30. Sutera, S. P. şi Wayland, H. J. Appl., Phys., **32,** 1961, p. 721.
31. Finlay, I. C. şi Welsh, N. J. Phot. Sci., **16,** 1968, p. 70.
32. Webster, J. M. J. Phot. Sci., **19,** 1971, p. 38.
33. Cooper, K. D., Hewitt, G. F. şi Pinchin, B. J. Phot. Sci., **12,** 1964, p. 269.
34. Taylor, H., Hewitt, G. F. şi Laccy, P. M. C. Chem. Eng. Sci, **18,** 1963, p. 537.
35. Arnold, C. R. şi Hewitt, G. F. J. Phot., Sci., **15,** 1967, p. 97.
36. Dimian, Al. şi Muntean, O. Lucrare nepublicată, I.P.B.
37. Balaban, C. Lucrare nepublicată I.P.B.
38. Fanea, M. şi Barbu, C. Proiect de diplomă, I.P.B, 1970.

RECENZIE

LINUS PAULING: **Chimie generală** (traducere din limba engleză de Al. Butucelea), Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1972, 887 p., format 24×170.

Linus Pauling este un nume bine cunoscut chimiştilor din toată lumea. Autor a numeroase lucrări şi manuale el a adus contribuţii importante la dezvoltarea chimiei teoretice, în special în domeniul teoriei legăturilor chimice şi a structurii moleculelor. Ca recunoaştere a aportului valoros adus de L. Pauling chimiei teoretice moderne i s-a atribuit în 1954 premiul Nobel pentru chimie. (Numai după cîţiva ani, în 1962, L. Pauling capătă un al doilea premiu Nobel, de data aceasta pentru pace, ca omagiu adus poziţiei sale militante pentru interzicerea folosirii armelor atomice).

Unul din manualele sale, extrem de util tinerilor care păşesc pe drumul cunoaşterii chimiei, este „General Chemistry" (Chimia Generală), „întocmită îndeosebi pentru folosirea în primul an de către studenţii care se vor specializa în chimie sau domenii înrudite sau de către cei care manifestă un interes special pentru chimie" (din prefaţa autorului). Elaborată pentru prima dată în 1947, lucrarea a suferit substanţiale modificări la ediţia a doua din 1953 şi, mai ales, la ediţia a treia, din 1970. Aceste modificări în elaborarea textului nu sînt decît o oglindire a modificării concepţiilor cu privire la ponderea pe care trebuie să le aibe principiile teoretice, îndeosebi teoria structurii atomice şi moleculare, la înţelegerea judicioasă a chimiei descriptive. Ca urmare, deşi volumul celei de a treia ediţie este mult mărit faţă de ediţiile precedente, proporţia de chimie descriptivă a fost micşorată, iar prezentarea capitolelor respective mai profund corelată cu structura electronică a atomilor şi, mai ales, cu electronegativitatea (Cu această ocazie amintim că Linus Pauling este autorul scalei de electronegativitate care îi poartă numele).

Manualul de chimie generală, ediţia a treia, a lui L. Pauling — după care s-a făcut traducerea în limba română cuprinde 26 de capitole fundamentale, precum şi XV anexe. Primele şase capitole au caracter pur teoretic, referindu-se la: structura şi proprietăţile materiei, structura atomică şi moleculară a materiei, electronul, nucleul atomic şi fotonul, elemente şi compuşi, structura atomică şi tabelul periodic al elementelor, legătura chimică, adică la prezentarea noţiunilor fundamentale de structură, prin a căror prismă, însuşirea multora din proprietăţile substanţelor simple şi compuse devine logică. Urmărind aceeaşi concepţie, autorul, după o succintă prezentare a unor elemente nemetalice şi a unora dintre compuşii acestora cum şi a compuşilor oxigenaţi ai elementelor nemetalice, caută să familiarizeze pe cititori cu probleme privitoare la gaze — mecanica cuantică şi mecanica statistică — termodinamică chimică şi echilibrul chimic. (Se remarcă că pentru o mai bună înţelegere, mecanica statistică este tratată înaintea termodinamicii şi apoi este discutată pe baza termodinamicii). În continuarea prezentării structurii şi proprietăţilor apei sînt arătate proprietăţile soluţiilor, ale acizilor şi bazelor, electroliză, această problemă din urmă fiind corelată cu fenomenul de oxido-reducere. Capitolele următoare se referă de asemenea la noţiuni teoretice, anume la viteza reacţiilor chimice şi la natura metalelor şi aliajelor.

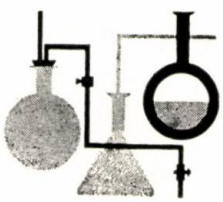
Capitolele care urmează se referă la prezentarea unor elemente din sistemul periodic; litiul, beriliul borul, şi siliciul şi congenerii lor (termen puţin uzual la noi, fiind o traducere ad literam după termenul din limba engleză „congeners"); Complecşii anorganici şi chimia metalelor tranziţionale; fierul, cobaltul, nichelul şi metalele platinice; cuprul, zincul, galiul şi congenerii lor; titanul, vanadiul, cromul, manganul şi congenerii lor.

Desigur la prima vedere, cuprinderea în titlul unui capitol mare a numelui unor elemente care aparţin unor grupe de elemente diferite, ni se pare mai puţin obişnuit, ca de altfel şi modul de clasificare a elementelor în sistem (v. tabelul periodic al elementelor, p. 139). Însă, în textul capitolelor respective după elementul menţionat, sînt prezentaţi şi omologii acestuia.

Ultimele patru capitole se referă la domenii destul de distincte ale chimiei — chimia organică, biochimia, chimia particulelor fundamentale, chimia nucleară. Aceste capitole au mai mult scopul de a informa pe cititori asupra problemelor mai importante din unele domenii învecinate cu chimia generală. Lucrarea include circa 100 de exemple de calcul rezolvate, cum şi aproape 500 de exerciţii la care se indică de multe ori şi răspunsul. Înţelegerea şi rezolvarea corectă a acestor exerciţii implică însă o cunoaştere foarte profundă a noţiunilor teoretice la care se referă.

Cele XV anexe de la sfîrşitul cărţii cuprind un bogat volum de indicaţii teoretice, cu privire, de exemplu, la: simetria moleculelor şi structura cristalină, orbitale hidrogenoide, orbitale hibride, energia de legătură şi energia de disociere, legea de distribuţie a lui Boltzmann în mecanica clasică, polarizabilităţile electrice şi momentele de dipol electric. În cartea apărută în limba română s-a folosit sistemul internaţional de unităţi, în cea mai mare parte adoptat de autor, dar şi traducătorul a transformat în sistemul SI, unităţi specifice anglo-saxone din textul original. (Totuşi se mai foloseşte unitatea Å, în loc de nm, cerut de S.I.). Modul sistematic şi atractiv de a prezenta diferitele aspecte teoretice şi descriptive ale chimiei generale este caracteristic lucrării. Trebuie remarcat şi stilul clar şi simplu al autorului pe care traducătorul a reuşit să-l transpună şi în limba română. Păcat însă, că în ediţia în limba română multe din figuri — în special cele referitoare la structura unor ioni, molecule sau cristale — nu răspund cu totul cerinţelor grafice, din care cauză sînt mai greu de desluşit.

Prin traducerea în limba română a lucrării lui L. Pauling „Chimia Generală" se completează în mod fericit literatura de specialitate existentă la noi în ţară, permiţînd celor interesaţi să consulte o lucrare cu renume mondial, prin cei interesaţi înţelegîndu-se nu numai studenţii care urmează cursurile unor facultăţi de chimie sau cu un profil care are contingenţă cu chimia, ci şi chimiştii din institute de cercetări sau din producţie interesaţi să-şi împrospăteze unele cunoştinţe de chimie.



R. Iatan

Considerații teoretice cu privire la ciuruirea prin alunecare, pe sitele din tablă cu ochiuri circulare și pătrate

În timpul ciuruirii se urmărește ca toate granulele cu dimensiunea mai mică decît a ochiurilor sitei să treacă în fracțiunea utilă. În practică, însă, datorită mai multor cauze, eficacitatea separării este mai scăzută [1, 2]. Se impune, în consecință, depistarea acestor cauze, caracteristice fiecărui caz de separare, și înlăturarea, pe cît posibil în totalitate, a efectului lor defavorabil asupra ciuruirii. Printre numeroșii factori ce pot conduce la o eficacitate scăzută a separării se numără și existența unei valori prea ridicate a vitezei de transport al materialului poligranular, în cazul cînd acesta „alunecă" pe sită; în această situație, particulele „sar" peste ochiuri, neavînd posibilitatea să treacă în fracțiunea utilă decît aleatoriu. În lucrarea de față se prezintă un studiu al mărimii vitezei-limită care mai permite separarea, în funcție de dimensiunea granulelor și a ochiurilor, pe de o parte, și înclinarea sitei, pe de alta.

EXPUNEREA PROBLEMEI

În figura 1, se disting patru zone în care se pot afla particulele, și anume:

A — zona separării imposibile;
B* — zona separării intermediare;
C* — zona separării posibile;
D — zona separării sigure (particulele nu mai ating marginea opusă a ochiului).

În procesul de sitare, particulele parcurg traiectorii parabolice, de curbură mai mică sau mai mare, în funcție de valoarea vitezei inițiale de transport v. Poziția instantanee a particulei poate fi determinată cu relația:

$$y = x \operatorname{tg} \varphi + \frac{gx^2}{2v^2 \cos^2 \varphi}, \qquad (1)$$

unde s-au notat;

x, y — prezintă coordonatele poziției particulei la un moment dat, mm;
φ — unghiul de înclinare a sitei față de orizontală;
g — accelerația gravitațională (g = 9 810), mms^{-2};
v — viteza relativă inițială a particulei față de sită, mms^{-1}.

Se menționează că, în cazul de față, se neglijează frecarea cu aerul a granulelor în mișcare.

Din relația (1) rezultă expresia valorii vitezei v:

$$v = \frac{x}{\cos \varphi} \left[\frac{g}{2(y - x \operatorname{tg} \varphi)} \right]^{0,5}. \qquad (2)$$

1. Determinarea relațiilor de calcul al vitezelor limită interzone

Relațiile de calcul se stabilesc considerînd că granula, de formă sferică, cu centrul inițial în O, ajunge să aibă la marginea opusă a ochiului centrul în O_1, respectiv în O_2, respectiv în O_3, în funcție de valoarea vitezei inițiale v.

1.1. *Viteza-limită* v_{AB}.

Coordonatele centrului O_1 al granulei, în sistemul Oxy considerat, sînt (fig. 1):

$$x_1 = d \cos \varphi - \frac{1}{2} d_p \sin \varphi;$$
$$y_1 = d \sin \varphi - \frac{1}{2} d_p (1 - \cos \varphi), \qquad (3)$$

valoarea vitezei-limită interzonală v_{AB} calculîndu-se, conform (2), cu relația:

$$v_{AB} = C_1 \cdot d_p^{0,5}, \qquad (4)$$

unde:

$$C_1 = \left(\frac{d}{d_p} - \frac{1}{2} \operatorname{tg} \varphi \right) \left(\frac{g \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \right)^{0,5}. \qquad (5)$$

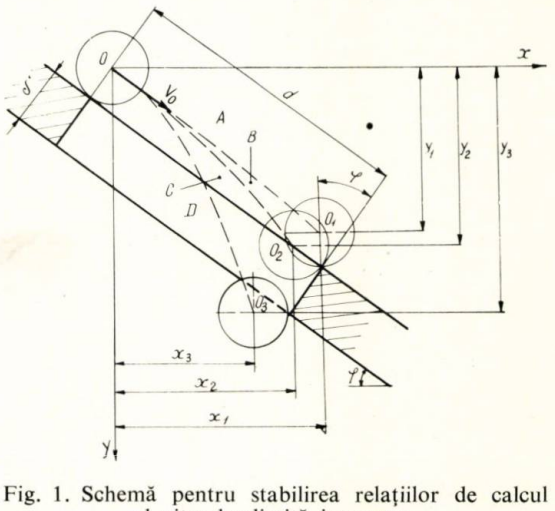


Fig. 1. Schemă pentru stabilirea relațiilor de calcul al vitezelor-limită interzone.

* O dată cu creșterea unghiului φ zona B se micșorează, pe cînd zona C se mărește. Lucrurile se petrec invers cînd unghiul φ tinde către zero.

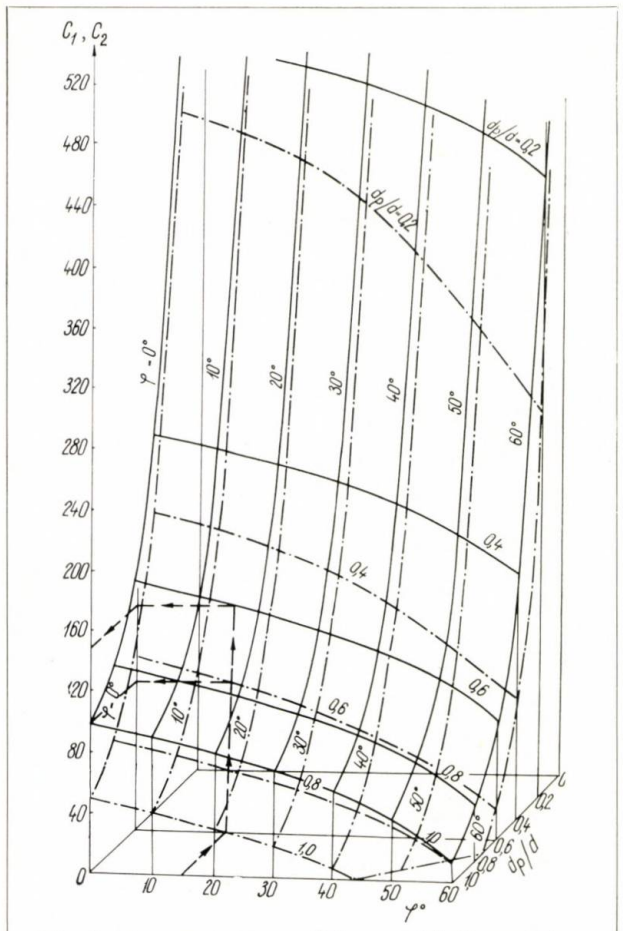


Fig. 2. Reprezentarea grafică a mărimii coeficienţilor de viteză C_1, C_2, pe baza relaţiilor (5) şi (8).

S-au mai utilizat notaţiile:

d_p^* — diametrul particulelor, mm;

d — deschiderea ochiului, mm;

C_1 — coeficient de viteză, $mm^{0,5}s^{-1}$.

Valoarea acestui coeficient poate fi determinată cu ajutorul relaţiei (5) sau din reprezentarea spaţială din figura 2, trasată pe baza acestei relaţii, în funcţie de înclinarea sitei şi valoarea raportului adimensional d_p/d.

1.2 *Viteza limită* v_{BC}.

Coordonatele centrului O_2 al granulei, în sistemul de referinţă considerat, sînt:

$$x_2 = d \cos \varphi - \frac{1}{2} d_p (\sin \varphi + \cos \varphi);$$
$$y_2 = d \sin \varphi - \frac{1}{2} d_p (\sin \varphi - \cos \varphi). \quad (6)$$

Viteza-limită necesară ca particulele să poată ajunge cu centrul în O_2 se determină utilizînd formula:

$$v_{BC} = C_2 \cdot d^{0,5}, \quad (7)$$

unde coeficientul de viteză C_2 are expresia:

$$C_2 = \left[\frac{d}{d_p} - \frac{1}{2} (1 + \operatorname{tg} \varphi) \right] (g \cos \varphi)^{0,5}. \quad (8)$$

Aşa cum se observă în figura 2, valorile coeficienţilor C_1 şi C_2, în funcţie de mărimea unghiului de înclinare a sitei faţă de orizontală şi a raportului adimensional d_p/d, se află pe cîte o suprafaţă. Reţelele trasate pe aceste suprafeţe uşurează determinarea valorii unuia sau altuia dintre cei doi coeficienţi, pentru anumite valori ale unghiului φ şi raportului d_p/d, caracteristice cazului luat în discuţie.

Pentru a arăta modul de utilizare a acestei reprezentări spaţiale, se consideră o sită cu deschiderea ochiurilor de 20 mm, înclinată cu unghiul $\varphi = 15°$ faţă de orizontală. Se cer valorile coeficienţilor C_1 şi C_2, corespunzătoare unor particule cu diametrul de 12 mm ($d_p/d = 0,6$). Calea ce trebuie urmată este următoarea:

a) se trasează dreapta corespunzătoare mărimii raportului d_p/d, considerat;

b) se ridică verticale în punctele rezultate prin intersecţia acestei drepte cu cele caracteristice mărimii unghiurilor φ de 0°, 10°, 20°,...60°;

c) se trasează curba de variaţie a mărimii coeficienţilor C_1, C_2 cu unghiul φ, pentru valoarea d_p/d considerată. Această curbă trece prin punctele de intersecţie a verticalelor ridicate la *b)* cu curbele de variaţie a mărimii coeficienţilor C_1, C_2, în funcţie de valoarea raportului d_p/d (= 0—1), pentru φ = 0°, 10°, 20°,... ... 60°;

d) se determină valorile coeficienţilor C_1, C_2, avînd în vedere mărimile φ şi d_p/d, considerate.

Pentru cazul redat şi urmărindu-se liniile groase întrerupte în sensul indicat de săgeţi, se obţine C_1 =

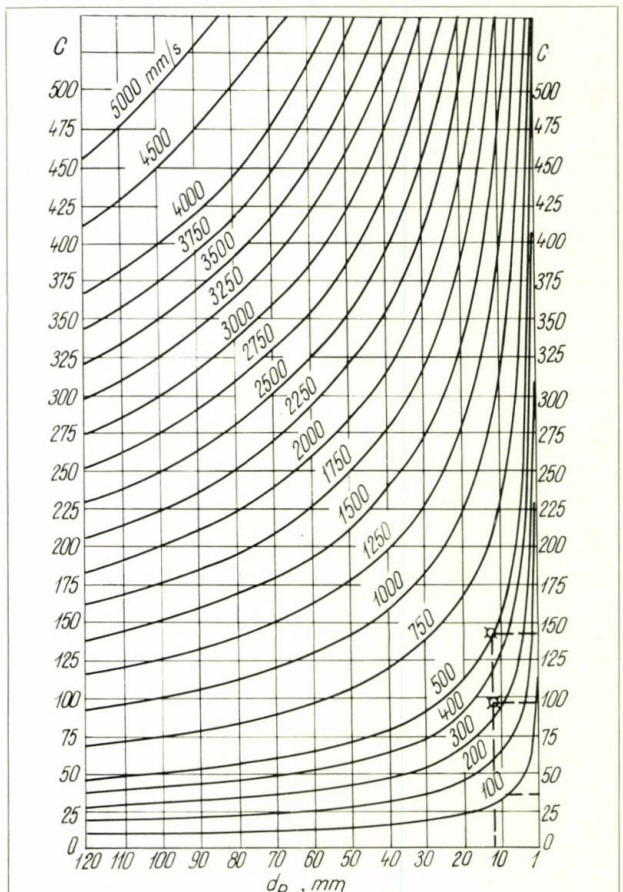


Fig. 3. Nomogramă pentru determinarea mărimii vitezei de transport, în funcţie de valoarea coeficientului de viteză şi de dimensiunea granulelor de material.

* S-a făcut ipoteza că particulele au formă sferică.

= 146 și $C_2 = 98$. Valorile vitezelor de transport, corespunzătoare mărimilor acestor coeficienți, rezultă din figura 3, în funcție de mărimea granulelor de material polidispers. Astfel, $v_{AB} = 520$ mm/s și $v_{BC} = 340$ mm/s.

1.3. *Viteza-limită* v_{CD}

Centrul O_3 al granulei, în sistemul de referință considerat, are coordonatele:

$$x_3 = d\cos\varphi - \delta\sin\varphi - \frac{1}{2}d_p(1+\sin\varphi);$$
$$y_3 = d\sin\varphi + \delta\cos\varphi + \frac{1}{2}d_p\cos\varphi, \tag{9}$$

în care δ este grosimea tablei de execuție a sitei, mm.

Valoarea vitezei necesare a particulelor pentru a ajunge cu centrul în acest punct se determină cu ajutorul relației:

$$v_{CD} = C_3C_4\cdot d_p^{0,5}, \tag{10}$$

unde coeficienți de viteză C_3 (adimensional) și C_4 ($mm^{0,5}s^{-1}$) se calculează cu ajutorul formulelor:

$$C_3 = 1 - \frac{\delta}{d}\operatorname{tg}\varphi - \frac{1}{2}\cdot\frac{d_p}{d}\left(\frac{1}{\cos\varphi} + \operatorname{tg}\varphi\right); \tag{11}$$

$$C_4 = \left[\frac{\frac{d}{d_p}g\cos\varphi}{2\frac{\delta}{d} + \frac{d_p}{d}(1+\sin\varphi)}\right]^{0,5}, \tag{12}$$

sau se determină grafic, în funcție de înclinarea sitei și diverse valori ale rapoartelor adimensionale d_p/d, δ/d, din figurile 4 și 5. Din figura 4 se observă că valoarea coeficientului C_3 descrește liniar cu mărirea valorii raportului d_p/d ($\varphi = 0°$), nefiind influențată

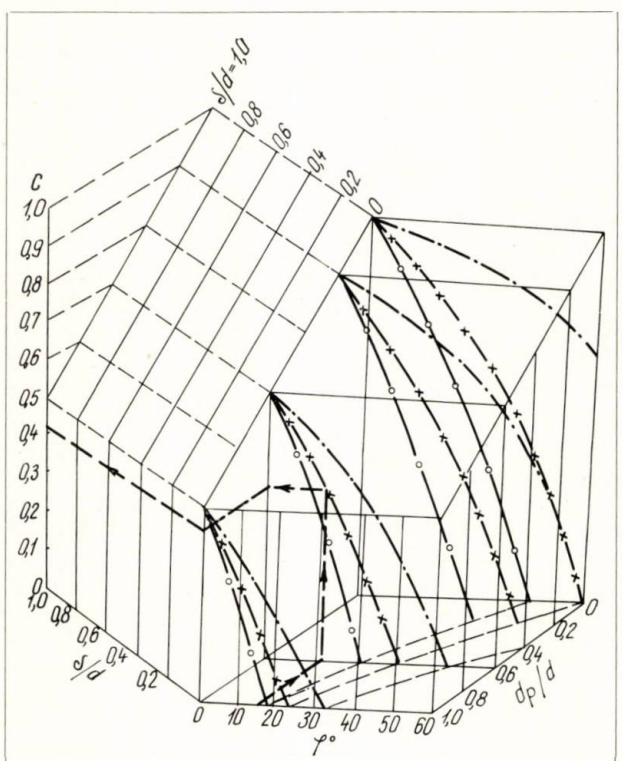


Fig. 4. Reprezentarea grafică a mărimii coeficientului de viteză C_3, pe baza relației (11).

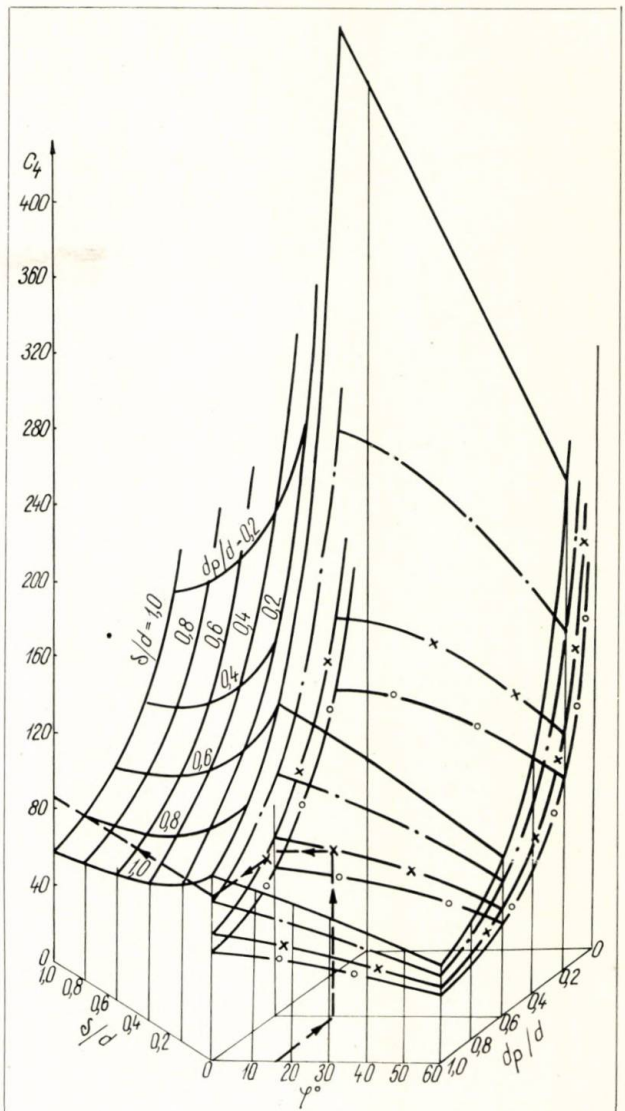


Fig. 5. Reprezentarea grafică a mărimii coeficientului de viteză C_4, pe baza relației (12).

de variația mărimii raportului δ/d, pentru o anumită dimensiune a granulelor și o aceeași sită (d_p/d = = const.). Modul de determinare a valorii coeficientului C_3 este arătat în figura 4, urmărindu-se linia groasă întreruptă în sensul indicat de săgeți. Păstrînd datele exemplului anterior și $\delta/d = 0,6$ se obține $C_3 = 0,42$.

Spre deosebire de valoarea coeficientului C_3, mărimea coeficientului de viteză C_4, pentru $\varphi = 0°$, scade o dată cu creșterea cantitativă a raportului δ/d. Pentru valori reduse ale raportului δ/d, respectiv d_p/d, variația valorii coeficientului C_4 este mai mare și din ce în ce mai mică cu cît ne apropiem de valoarea unitară a raportului δ/d. În figura 5 sînt redate curbele de variație a valorii coeficientului C_4, în funcție de înclinarea sitei și diverse valori ale rapoartelor adimensionale d_p/d și δ/d. Și aici se remarcă micșorarea valorii acestui coeficient o dată cu creșterea cantitativă a rapoartelor δ/d și d_p/d, pe de o parte, și a înclinării sitei, pe de alta. Modul de determinare a mărimii coeficientului C_4, cu ajutorul acestei reprezentări spațiale, este relevat prin linie groasă întreruptă, urmărindu-se sensul indicat de săgeți. Pentru datele considerate anterior se obține $C_4 = 86$.

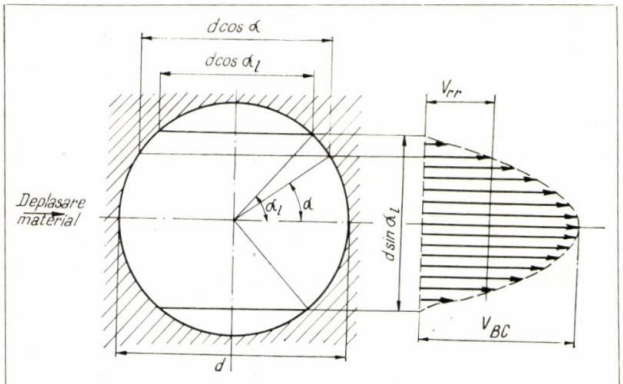


Fig. 6. Profilul de viteze pe lățimea ochiului circular.

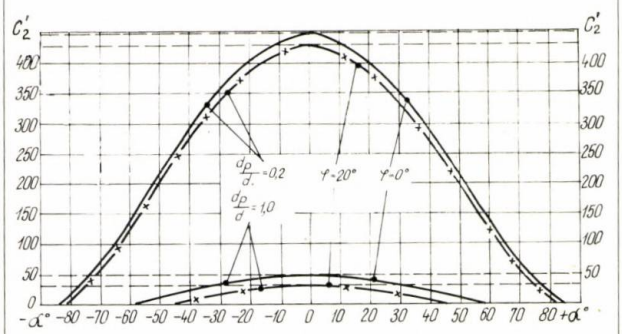


Fig. 7. Reprezentarea grafică a mărimii coeficientului de viteză C_2', pe baza relației (13).

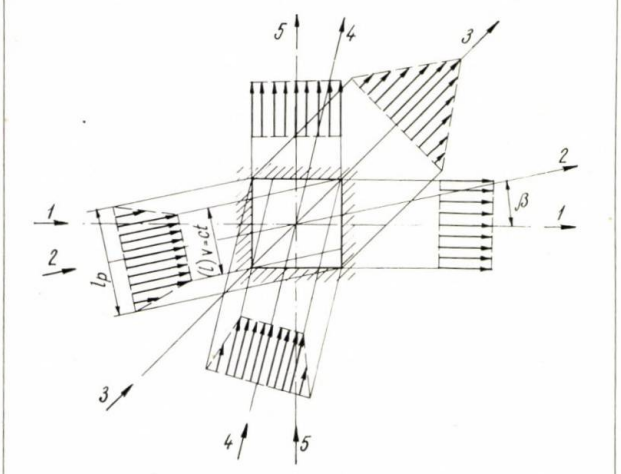


Fig. 8. Profilul de viteze pentru ochiul pătrat.

Reprezentările spațiale din figurile 4 și 5 ne permit determinarea valorilor coeficienților de viteză C_3, C_4, în funcție de datele practice considerate. Calculîndu-se produsul valorilor acestor coeficienți, cu ajutorul figurii 3 se poate determina viteza de transport corespunzătoare cazului dat. Pentru exemplul dat rezultă $v_{CD} = 125$ mm·s^{-1}.

2. Profilul vitezelor pe lățimea ochiului

2.1. *Site cu ochiuri circulare*

Dacă se ia în discuție variația mărimii vitezei de transport pe lățimea ochiului, astfel încît granulele, inițial cu centrul în O, să aibă la marginea opusă a ochiului centrul în O_1, respectiv în O_2, respectiv în O_3 (fig. 1), se observă că aceasta este în funcție și de unghiul α (fig. 6). Avînd în vedere cele menționate, relațiile pentru calculul coeficienților de viteză, respectiv valoarea vitezelor-limită interzonale, se modifică corespunzător, prin înlocuirea mărimii d cu $d \cos \alpha$ ($-90° \leqslant \alpha \leqslant 90°$).

În figura 7 este reprezentată grafic variația mărimii coeficientului de viteză C_2' cu unghiul α și cîte două valori ale raportului d_p/d, respectiv φ. Reprezentarea este făcută pe baza relației:

$$C_2' = \left[\frac{d \cos \alpha}{d_p} - \frac{1}{2} (1 + \operatorname{tg} \varphi) \right] (g \cos \varphi)^{0,5}. \qquad (13)$$

Se constată, în acest mod, că valoarea vitezei v'_{BC}, corespunzătoare coeficientului C_2', pentru aceeași dimensiune a particulelor, scade pe măsura îndepărtării de centrul ochiului, într-o direcție perpendiculară pe cea a deplasării materialului granular pe suprafața sitei. Se remarcă, totodată, o îngustare a lățimii aparente a secțiunii de trecere, o dată cu creșterea mărimii raportului d_p/d, respectiv înclinarea sitei. Această situație este defavorabilă din punctul de vedere al folosirii suprafeței libere a ochiurilor, așa cum rezultă din cele ce urmează.

Pentru ca separarea să aibă loc, trebuie ca viteza relativă reală (v_{rr}) dintre stratul de granule și sită să fie mai mică decît cea calculată cu relația (7). Valoarea raportului dintre mărimile celor două viteze se notează cu μ [$\mu = (v_{rr}/v_{BC}) = 0 \ldots 1$]. Admițînd viteza relativă reală egală cu cea corespunzătoare deschiderii $d \cdot \cos \alpha$ (fig. 6), se obține, pentru granule de mărime d_p, valoarea coeficientului de utilizare a suprafeței efective a ochiului, exprimată ca raport între aria folosită și aria totală a acestuia:

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha}{\pi/2} + \frac{1}{\pi} \sin 2\alpha, \qquad (14)$$

unde:

$$\alpha = \arccos \left[\mu + \frac{1}{2} \cdot \frac{d_p}{d} (1 + \operatorname{tg} \varphi)(1 - \mu) \right];$$
$$0 \leqslant \alpha \leqslant \alpha_e = \arccos \left[\frac{1}{2} (1 + \operatorname{tg} \varphi) \frac{d_p}{d} \right]. \qquad (15)$$

Lățimea aparentă a secțiunii de trecere corespunzătoare fiecărei mărimi a granulelor va fi egală, în acest caz, cu $d \cdot \sin \alpha_e$.

Așa cum se poate ușor constata din analiza relațiilor (14) și (15), eficacitatea separării este funcție de caracteristicile materialului supus ciuruirii (d_p) și ale sitei utilizate (d, φ), pe de o parte, și de valoarea vitezei relative reale (v_{rr}), pe de alta. Utilizarea suprafeței efective a ochiurilor este cu atît mai bună cu cît valoarea raportului μ este mai apropiată de zero (fără a atinge această valoare, caz în care viteza relativă reală ar fi nulă și, deci, ciuruirea nu ar mai avea loc). Se relevă, de asemenea, probabilitatea mai mare a particulelor fine de a trece în fracțiunea utilă, la aceeași viteză relativă, datorită unei utilizări mai bune a lățimii ochiului [valoare mai ridicată pentru α_e, relația (15) și figura 6]. Comparînd diverse valori ale lui α_e, corespunzătoare mărimii granulelor din amestecul polidispers, se constată existența unor zone de viteză constantă de lățimi diferite. Valorile scăzute ale raportului μ indică, totodată, și obținerea unei fracțiuni utile cu un spectru granulometric ceva mai larg decît atunci cînd mărimea lui μ este mai

apropiată de unitate. Oricare ar fi valoarea lui μ, însă, granulele mai grosolane vor trece, în special, prin zona centrală a ochiului, pe cînd particulele mai fine trec preponderent în zonele mai depărtate de centru.

2.2. *Site cu ochiuri pătrate.* Pentru acest tip de site, cînd materialul se deplasează după direcţia 1—1 (fig. 8), pentru ca particulele de aceeaşi dimensiune să aibă centrele în punctele O_1, O_2, respectiv în O_3, menţionate anterior, este necesar ca acestea să aibă aceeaşi viteză pe lăţimea ochiului. Profilul de viteze nu mai rămîne neschimbat pe întreaga deschidere a ochiului, atunci cînd între direcţia 1—1 şi cea după care se deplasează materialul granular există unghiul β ($-90° \leqslant \beta \leqslant 90°$). Zona de viteză constantă se îngustează în acest caz, o dată cu creşterea unghiului β, de la valoarea zero la 45°. Se remarcă, însă, faptul că, în timp ce lăţimea zonei se micşorează, valoarea vitezei maxime necesară ca particulele să atingă marginea opusă a ochiului creşte. Lucrurile se petrec invers cînd β variază între 45 şi 90°.

Pentru o direcţie oarecare de deplasare a materialului poligranular, ce face unghiul β cu direcţia 1—1, lăţimea zonei de viteză constantă, normală la direcţia de deplasare, se poate determina cu formula:

$$(l)^{*}_{v=\text{ct}} = \sqrt{2}\, d \cos\left(\frac{\pi}{4} + \beta\right). \qquad (16)$$

Coeficientul de viteză C''_2, analog celor determinaţi cu relaţiile (8) şi (13), se calculează cu formula:

$$C''_2 = \left[\frac{\nu}{\cos\beta} \cdot \frac{d}{d_p} - \frac{1}{2}(1 + \operatorname{tg}\varphi)\right](\operatorname{gcos}\varphi)^{0,5}, \qquad (17)$$

unde $\nu = 1$ pe lăţimea zonei de viteză constantă şi $\nu = 1 \ldots \nu_e$ pe restul lăţimii aparente de trecere, în care:

$$\nu_e = \frac{1}{2} \cdot \frac{d_p}{d}(1 + \operatorname{tg}\varphi)\cos\beta. \qquad (18)$$

Lăţimea aparentă de trecere, normală la direcţia de deplasare a materialului polidispers şi corespunzătoare granulelor de mărime d_p, se poate determina cu ajutorul relaţiei:

$$l_p = d\,[\cos\beta + (1-2\,\nu_e)\sin\beta], \qquad (19)$$

pentru particule cu $d_p \approx 0$, l_p fiind egală cu $\sqrt{2}\cdot d\cdot\cos\left(\frac{\pi}{4} - \beta\right)$ (fig. 8).

Se constată, din analiza relaţiilor (18) şi (19), că lăţimea aparentă de trecere este cu atît mai mică cu cît mărimea particulelor se apropie de valoarea deschiderii ochiurilor sitei. Această situaţie, caracteristică şi sitelor cu ochiuri circulare, indică, în acelaşi timp, şi faptul că probabilitatea de trecere a particulelor mai grosolane în fracţiunea utilă este mai scăzută.

Admiţînd valoarea vitezei reale de transport egală cu cea corespunzătoare mărimii coeficientului de viteză calculat cu relaţia (17), unde $\nu_e \leqslant \nu \leqslant 1$, rezultă valoarea coeficientului de utilizare a suprafeţei, exprimat ca raport între aria folosită şi aria totală a ochiului:

$$\varepsilon_2 = 1 - \nu^2 \operatorname{tg}\beta. \qquad (20)$$

Astfel rezultă că utilizarea suprafeţei efective a ochiului este mai bună cînd ν, respectiv β, au valori cît mai apropiate de zero. Este evident, în acelaşi timp, că particulele fine permit o folosire mai judicioasă a suprafeţei ochiului, în comparaţie cu particulele care au dimensiunea mai apropiată de deschiderea *d*.

3. Concluzii

Din cele expuse se pot trage o serie de concluzii importante din punctul de vedere al utilizării practice a sitelor din tablă în procesul de ciuruire, cu alunecarea materialelor granulare, polidisperse. Astfel:

a. Vitezele-limită interzone, pentru aceeaşi sită şi aceeaşi dimensiune a particulelor, îşi micşorează valoarea o dată cu creşterea unghiului de înclinare a sitei φ (fig. 2, 4 şi 5). Această situaţie se datoreşte, pe de altă parte, faptului că înclinarea sitei se manifestă printr-o reducere aparentă a suprafeţei utile a ochiurilor.

b. Pentru aceeaşi dimensiune a ochiurilor şi aceeaşi valoare a unghiului de înclinare a sitei, vitezele-limită scad valoric o dată cu creşterea mărimii raportului adimensional d_p/d (fig. 2, 4 şi 5). Pentru ca particulele să aibă posibilitatea să treacă în număr cît mai mare în fracţiunea utilă se va alege ca viteză de transport al materialului valoarea corespunzătoare raportului $d_p/d = 1$. În acest articol s-a studiat mişcarea particulelor izolate. Practic, s-a constatat că se poate mări valoarea vitezei de transport cu pînă la 45% [2], faţă de cea determinată teoretic cu ajutorul relaţiei (7), datorită influenţei pozitive a amestecului granular asupra eficienţei separării.

c. Vitezele-limită descresc spre marginea ochiului în direcţie perpendiculară pe cea de curgere a materialului (fig. 7 şi 8). Datorită faptului că viteza reală de transport al materialului pe sită este mai mare decît viteza de trecere necesară a particulelor aflate la marginea ochiului, peste o anumită valoare a unghiului α (fig. 6), respectiv ν, condiţionată de mărimea d_p a granulelor considerate, acestea nu mai pot trece în fracţiunea utilă. Această situaţie se reflectă într-o utilizare necorespunzătoare a suprafeţei efective a ochiului, cu atît mai dezavantajoasă cu cît înclinarea sitei este mai mare (fig. 7). Aşa se explică, din acest punct de vedere, de ce eficacitatea separării este mai scăzută pentru sitele cu ochiuri circulare decît a celor cu ochiuri pătrate, pe care materialul se deplasează după direcţia 1—1 (fig. 8), dar, totodată, şi faptul că spectrul granulometric al produsului ciuruit cu ajutorul primului tip de site este relativ restrîns (o bună uniformitate a mărimii granulelor, foarte necesară în multe procese tehnologice). Spectrul granulometric al materialului ciuruit este aproximativ acelaşi pentru ambele tipuri de site, atunci cînd amestecul granular se deplasează, pe sitele cu ochiuri pătrate, după o direcţie ce face unghiul β cu 1—1 (ciururi giratorii, cu ruliu etc.).

* Aici, şi mai departe, β va fi considerat ca variind între 0 şi 45°; lucrurile se petrec similar cînd β ia valori între 45 şi 90°, direcţia 3—3 (fig. 8), jucînd rolul unei axe de simetrie.

Bibliografie

1. Iatan, R. Construcţia de maşini, **23**, nr. 12, 1971, p. 719.
2. Renert, M. Calculul şi construcţia utilajului chimic, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971, p. 260.

✧ ✧ ✧ ✧

RECENZIE

PAVLOV, K. F., ROMANKOV, P. G., NOSKOV, A. A.: **„Exerciții și probleme de procese și aparate în tehnologia chimică"** — Traducere din limba rusă după ediția a 7-a, Ed. tehnică, București, 1972, 664 fig., format 240×160.

Destinată inițial studenților, această carte a devenit o lucrare valoroasă pentru proiectanții și tehnologii din industria chimică, datorită modului inteligent și judicios în care a fost alcătuită. Specialiștilor din industria noastră li se pun mereu probleme noi de aparatură, de modificare sau înlocuire a unor utilaje pentru a ține pasul cu tehnica nouă. În această situație, o temeinică cunoaștere a problemelor legate de proiectarea, construcția și exploatarea aparaturii chimice este obligatorie și în acest sens, culegerea de probleme este de mare folos. Felul în care sînt puse problemele și exercițiile este astfel ales, încît să se asigure o însușire temeinică a datelor tehnice necesare și o dobîndire a unei deprinderi în soluționarea problemelor practice de aparatură chimică ce apar în activitatea curentă. Meritul cărții este și acela că se bazează pe cele mai recente date de literatură și se referă la cea mai modernă aparatură. Prin aceasta lucrarea prezintă un progres remarcabil față de ediția anterioară apărută la noi cu mulți ani în urmă. Cartea este împărțită în 10 capitole, fiecare consacrat unei alte operații specifică industriilor chimice: operații hidraulice; utilaje pentru transportul fluidelor; separări hidromecanice și amestecări în mediu lichid; transmiterea căldurii; evaporarea și cristalizarea; uscarea; distilarea și rectificarea; absorbția; extracția; răcirea moderată și înaintată. Fiecare capitol este dezvoltat în mod similar și se poate împărți în trei părți distincte: a) formule de calcul; b) exemple de calcul; c) probleme. Pentru prezentarea formulelor de calcul se adoptă o expunere logică cu justificarea și explicitarea fiecărui termen folosit. În acest mod se asigură o „fundamentare teoretică" care poate fi însușită cu ușurință și contribuie mult la formarea „opticii inginerești" de care s-a pomenit mai sus. Exemplele de calcul care se dau, sînt direct legate de prima parte a capitolului respectiv și ceea ce se evidențiază imediat este caracterul aplicativ al acestor „exemple", al căror număr variază între 20 și 40 în funcție de importanța și complexitatea problemelor de aparatură. Exemplificările au un rol important pentru fixarea datelor de calcul expuse anterior. Abia după aceasta se dau în carte probleme de rezolvat, care să-i determine pe cei interesați să soluționeze „problemele ce se pun de practică". Multe capitole sînt completate de exemplificări de calcul al unor instalații sau utilaje-cheie care necesită o oarecare complexitate de calcule. Datele luate în aceste modele de calcule sînt preluate din practica industrială. „Anexele prezentate sînt foarte numeroase și cuprind tabele, diagrame și nomograme, de mare utilitate pentru calculul aparaturii chimice de care s-au ocupat autorii.

Un merit deosebit al Editurii și colectivului de traducători este acela că au adaptat în mod reușit materialul la condițiile țării noastre, referindu-se și la STAS-uri în vigoare, iar trimiterile bibliografice se fac la manualele din țară, necesare completării documentării.

SIMPOZION INTERNAȚIONAL

«INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ÎN CADRUL UNEI LUMI ÎN DEZVOLTARE»

Astfel este intitulat simpozionul ce va fi organizat la Londra între 18—20 iunie 1973, de către Institutul de Materiale Plastice al Marii Britanii, în colaborare cu ONUDI (Organizația Națiunilor Unite pentru Dezvoltare Industrială) și cu Federația de Materiale Plastice din Anglia.

Informații în legătură cu acest simpozion se pot obține la: The Plastics Institute 11 Hobart Place Londra SWIWOHL

Gh. Manea şi D. David

VALORIFICAREA AMESTECULUI PROPADIENĂ-METILACETILENĂ OBŢINUT CA PRODUS SECUNDAR LA PIROLIZA BENZINELOR

Într-o instalaţie industrială de piroliză a benzinelor cu cifra octanică scăzută, rezultă, în afara produselor principale (olefine, etilenă, propilenă, butadienă, aromate, benzen, toluen, xilen etc.), şi o fracţiune secundară constituită din propadienă şi metilacetilenă (PM). Acest amestec se separă la faza de purificare a propilenei.

Valorificarea acestui amestec a atras atenţia cercetătorilor, cu atît mai mult, cu cît puterea calorică a amestecului este superioară acetilenei, iar stabilizarea PM-ului la autodescompunere a fost realizată tehnic. Literatura de specialitate indică posibilitatea folosirii amestecului PM + propilenă + propan drept combustibil la sudura metalelor [1, 2]. Această posibilitate s-a concretizat după studierea amănunţită a condiţiilor de autodescompunere a propadienei, metilacetilenei sau a amestecului lor [3, 4].

Stabilizarea amestecului la autodescompunere a constituit tema mai multor lucrări [5, 6], variindu-se tipul hidrocarburii care se adaugă amestecului de PM, cît şi compoziţia amestecului final.

Particularităţile procesului de piroliză şi variaţia tipurilor de hidrocarburi supuse pirolizei fac să existe deosebiri între compoziţia chimică a amestecului de PM, motiv pentru care, este necesară studierea, ca fluid combustibil pentru sudură, a fiecărui amestec.

La instalaţia de piroliză la care ne referim rezultă în proces un amestec de PM cu compoziţia din tabela 1.

Distribuţia componenţilor din amestecul total se poate dirija astfel încît raportul dintre propan + butadienă şi propadienă + metilacetilenă să se găsească situat într-un domeniu ce asigură stabilitatea la autodescompunere a amestecului.

Tabela 1

COMPOZIŢIA AMESTECULUI DE PROPILENĂ-METILACETILENĂ

Componentul	%, gr.
Acetilena	max. 0,1
Propan	50
Propilena	10
Propadiena	15—25
Metilacetilena	15—25
1—3 Butadiena	1—5
1—2 Butadiena	max. 1
Ciclopropan	0,5
Izobutan	0,5

Stabilirea acestui raport a constituit tema unei lucrări proprii a autorilor [7], fixîndu-se cu acest prilej şi tehnologia de obţinere a amestecului stabilizat direct din instalaţia de piroliză. Curba stabilităţii amestecului la autodescompunere s-a verificat, la cererea noastră, în laboratoarele firmei BASF, de către colectivul dr. Berthold şi dr. Puhl (lucrare încheiată la 25. 11. 1970).

Curba din figura 1 a fost trasată potrivit rezultatelor experienţelor de explozivitate executate într-un cilindru de fier încălzit electric, cu o lungime de 100 cm şi un diametru egal ∅ interior 9 cm, presiunea de lucru fiind de 14 kg/cm² la 120°C. Ca sursă de aprindere s-a folosit o sîrmă de platină de 16 mm lungime şi ∅ = 0,3 mm; energia de aprindere a fost egală cu 80—100 J. Comparativ cu amestecul stabilizat conform [6], a fost probat un amestec de referinţă, compus din metilacetilenă şi propadienă.

Existenţa compoziţiilor s-a verificat prin analiză cromatografică înainte şi după experienţă, prin urmărirea creşterii temperaturii, a presiunii şi a depunerii de cărbune pe pereţii cilindrului metalic.

Datele din curba din figura 1, permit ca manipularea şi folosirea drept combustibil a amestecului stabilizat de PM să se facă în condiţii de siguranţă.

Principalele caracteristici fizice ale amestecului stabilizat de PM, comparativ cu acetilena, sînt redate în tabela 1. Temperatura teoretică a flăcării variază conform curbelor din diagrama din figura 2 [1].

În procesul de sudură a metalelor s-a experimentat folosirea aerului comprimat în locul oxigenului, la formarea flăcării de sudură, cu unele rezultate bune [1], mai ales la operaţia de lipire a metalelor. Temperatura flăcării, în acest caz, este cea din tabela 3.

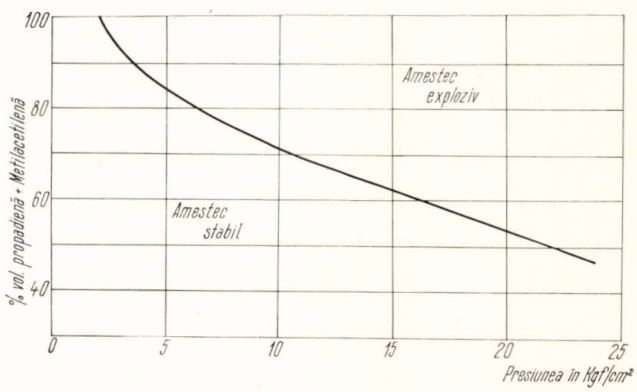


Fig. 1. Curba stabilităţii termice a amestecului de propadienă-metilacetilenă.

Tabela 2

CARACTERISTICILE FIZICE ALE AMESTECULUI STABILIZAT DE PM

Caracteristica	U/M	Amestec stabilizat de PM	Acetilenă	Sursa informației
Densitate lichid la 15°C	g/cm³	0,576	—	*
Densitate gaz la 15°C	g/dm³	1,75	1,16	*
Temperatura de fierbere la 1 at	°C	—37 ÷ —20	—	*
Temperatura maximă a flăcării în oxigen	°C	2 900	3 050	[1]
Căldura inferioară de ardere	kcal/m³	22 900	13 800	[1]
Raportul stoichiometric între oxigen și combustibil vol.		4,5 : 1	2,5 : 1	[9]
Raport stoichiometric între oxigen și combustibil	greutate	3,36 : 1	3,08 : 1	[9]
Temperatura de aprindere în aer	°C	450	640	[1]

* Datele au fost determinate de autori

Tabela 3

TEMPERATURA FLĂCĂRII AMESTECULUI COMBUSTIBIL PM + AER

Combustibilul	Presiunea fluidelor ata	Entalpia de ardere	Temperatura flăcării, °C
Amestec stabilizat de PM	1,7	4 350	1 725
Acetilenă	1,7	4 040	1 740

Este adevărat că inflamabilitatea amestecului de PM nu este inferioară folosirii oxigenului [5]; tabela 4 conține aceste limite comparative.

Limita de sensibilitate olfactivă pentru PM se situează în jurul valorii de 0,1%, ceea ce permite

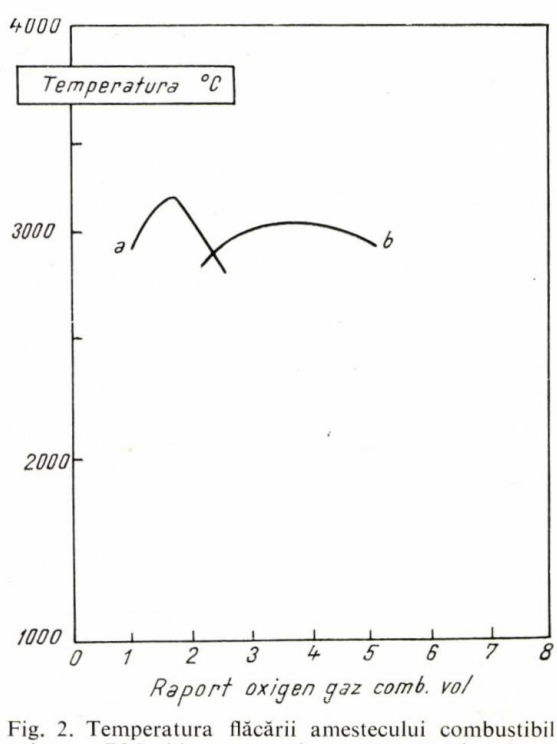


Fig. 2. Temperatura flăcării amestecului combustibil oxigen — PM, (a) comparativ cu amestecul oxigen-acetilenă. (b)

Tabela 4

LIMITE DE EXPLOZIE ÎN AER ȘI OXIGEN ALE PM ȘI ACETILENEI

Combustibilul	Limite de explozie în :	
	aer %	oxigen %
Amestec stabilizat de PM	3,4—10,6	2,5—60
Acetilenă	2,5—80,0	3,0—93

existența unei zone de siguranță în intervalul 0,1—3,4% (limita inferioară de explozie în amestec cu aer).

Densitatea amestecului exploziv cu aerul și oxigenul (tabela 5) este puțin diferită de cea a acetilenei, amestecul de PM fiind mai greu decît aerul.

Tabela 5

DENSITATEA RELATIVĂ A AMESTECURILOR EXPLOZIVE DE PM ȘI ACETILENĂ

Combustibilul	Amestec exploziv cu aerul, greutate	Amestec exploziv cu oxigenul, greutate
Amestec stabilizat de PM	1,016—1,052	1,109—1,328
Acetilena	0,998—0,926	1,094—0,920

În concordanță cu datele termodinamice prezentate în tabele și verificate și cu alte lucrări [8], autorii acestei note au adoptat un dispozitiv de sudură pentru condițiile folosirii amestecului de PM drept combustibil, în amestec cu oxigenul, la sudura oțelului.

Modificarea afectează cîteva părți componente ale dispozitivelor utilizate, printre care duza de intrare a oxigenului, duza de ieșire a amestecului din becul de sudură și altele. Cu acest dispozitiv, sudura metalelor se face similar cu folosirea acetilenei; în încercările autorilor au fost necesare și alte adaptări tehnice sau modificări în practica sudurii, care nu fac obiectul prezentului studiu.

O detaliere pe tipuri de sudură și o comparație cu sudura oxiacetilenică sînt prezentate în literatură [1, 9].

Domeniile de folosire a PM sînt foarte extinse: la tăierea metalelor, la lipirea lor, a aliajelor, a aluminiului, a cuprului la plumbuire, metalizare etc.

Concluzii

Valorificarea amestecului de PM * rezultat ca produs secundar la piroliza benzinelor este posibilă, ca înlocuitor al acetilenei, în procesul de sudură a metalelor.

Amestecul combustibil poate fi stabilizat la autodescompunere şi transportat în cisterne tip cale ferată în staţiile centralizate de distribuţia combustibilului pentru sudură în marile întreprinderi de prelucrare a metalelor.

Literatura a arătat posibilitatea înlocuirii acetilenei cu amestecul de PM; parametrii mecanici, fizici şi de structură ai sudurilor obţinute nu diferă de cei rezultaţi în cazul folosirii acetilenei drept combustibil.

Modificările necesare a fi efectuate dispozitivului de sudură sînt minime.

* Dow Chemical comercializează amestecul de PM sub denumirea de MAPP.

Bibliografie

1. Woollard, R. P. şi Gudgel, L. În: Welding J. **45,** nr. 2, 1966, p. 123–129.
2. * * * Brevet American 6500706; Dow Chemical, 22, iul 1965.
3. Fitzgerald. În: Nature: **186,** 30 april. 1960, p. 386–387.
4. Kuchta, J. M. ş.a. În: Chem. Eng. Data **9,** nr. 3, iul. 1964, p. 467–472.
5. Mushii, R. ş a. În: J. Vses. Him. Obscestva, **12,** nr. 3, 1967, p. 318–324.
6. Huston, R., Barrios, C. şi Holleman, R. În: J. Chemical and Engineering Data, **15,** nr. 1, ian. 1970, p. 168–173.
7. Cojocaru, I., Manea, Gh. şi David, D. Cerere de brevet de invenţie înregistrată la OSIM sub nr. 67, 222 din 8 iun. 1971.
8. Littlewood, K. În: Brit. Chem. Engn., **9,** nr. 2, febr. 1964, p.82–88.
9. * * * Metal Construction, **2,** nr. 9, sept. 1970, p. 392–393.

RECENZIE

MACAROVICI, C.: **Chimie anorganică — metale.** Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972, 404, p. 106 fig., 92 tab., format 240 × 170.

O carte caracterizată prin prezentarea celor mai moderne concepţii într-un anumit domeniu constituie un material deosebit de util pentru cei preocupaţi a se pune la punct în acel domeniu. Privită astfel, cartea Prof. Macarovici devine foarte interesantă pentru reciclarea chimiştilor şi inginerilor chimişti în domeniul chimiei anorganice. Mai mult, expunerea clară a noţiunilor, caracteristică acestei cărţi permite consultarea comodă în scopul amintit.

Pornind de la noţiuni de structură, autorul dezvoltă în lumina celor mai noi date de literatură noţiunile de stare metalică şi legătură metalică, abordînd printre altele şi teoria rezonanţei. Pe baza teoriei benzilor sînt studiate proprietăţile diverselor tuburi de semiconductori, iar după o succintă incursiune privind reţelele structurale se expune obţinerea monocristalelor. Prin aceasta în carte este abordat unul din cele mai noi şi spectaculoase domenii de aplicare a metalelor. În acest sens merită citat şi faptul că la „obţinerea metalelor" nu se insistă asupra metodelor „clasice", ci asupra purificării metalelor prin cele mai moderne metode, ca cele bazate pe schimbători de ioni, extracţii cu solvenţi, disproporţionare, topire zonară, dezvoltate mult în anii din urmă.

Făcînd dese referiri la mecanica cuantică se discută proprietăţile magnetice ale metalelor, iar comportarea electrochimică a acestora este explicată prin structura straturilor electronice. Cunoştinţele actuale privind acele combinaţii anorganice ale metalelor care au căpătat mare importanţă în timpul din urmă sînt bine expuse într-un amplu capitol. Desigur au fost dezvoltate datele privind hidrurile, borurile şi carburile, a căror utilizare a crescut mult în actualul stadiu al tehnicii de cercetare şi în industrie. Autorul este un nume cunoscut în domeniul combinaţiilor coordinative, avînd lucrări cu privire la unii complecşi. Faptul acesta explică extinderea dată capitolelor privitoare la aceste combinaţii, a căror rol în teoriile privind structura moleculară şi în practica analitică sau industrială a crescut neaşteptat de mult în ultimele decenii. Metodele moderne au permis studiul lor, iar cunoaşterea exactă a structurii diferitelor tipuri de combinaţii complexe a permis aprofundarea şi lărgirea cunoştinţelor privind legăturile chimice, orbitalii moleculari, studiul soluţiilor etc. Ne sînt prezentate combinaţiile complexe cele mai importante, combinaţii chelate, polimelare, organometalice etc., posibilităţile de preparare şi proprietăţile lor. Aspectele teoretice privind cazurile de izomerie întîlnite la aceste combinaţii şi, mai ales, stadiul actual al teoriilor privind legătura de coordinaţie sînt pe larg expuse, făcîndu-se bine cunoscute teoria covalenţei, a cîmpului cristalin şi a orbitalilor moleculari.

Metalele sînt împărţite în patru „categorii" după electronul distinct într-un orbital *ns*, *np*, sau unul $(n\text{-}1)d$ şi cele cu electronii distinctivi în orbitalii $(n\text{-}2)f$. În cadrul acestei împărţiri, elementele sînt grupate după grupele din sistemul periodic, subliniind trăsăturile comune şi evidenţiind legătura între structura electronică specifică şi caracterele generale ale grupei. Prezentarea comparativă, în cadrul grupei, a diferitelor clase de combinaţii întregeşte acest material care se distinge prin sistematizare.

PROGRESE ÎN CHIMIE

★ ★ ★

1. Noi tipuri de zeoliți măresc interesul pentru cataliză

2. Noi molecule schimbă fibre

3. Îndepărtarea sulfului din gaze reziduale

4. Cercetări nipone privind poluarea mediului

5. Procedeul Uhde de recuperare a mercurului de la celulele de electroliză

6. Un nou procedeu pentru fabricarea pieselor de termoplast cu profil gros

7. Stabilizarea poliesterilor nesaturați cu oxid de magneziu

8. Scurte știri

1. *În luna martie 1972 s-a terminat construcția unei uzine de obținere a catalizatorilor la Mobile, Alabama.*

Tot în această perioadă, societatea Union Carbide, căreia îi aparține această uzină, a susținut că este gata să facă dezvăluiri asupra oricărui catalizator anorganic tip matriță, cu excepția tipurilor pentru cracare catalitică.

Această acțiune este de o semnificație deosebită. Astfel, compania a fost mai întîi un producător de zeoliți tip site moleculare pentru producătorii de catalizatori (celelalte firme americane cunoscute care produceau zeoliți au devenit deja producători de catalizatori). Oferta de a face dezvăluiri, cu implicații asupra secretului de producție, arată că societatea vrea să-și adapteze producția cererilor specifice ale clienților. Union Carbide a deținut o poziție puternică în ceea ce privește patentele în domeniul catalizatorilor zeolitici (US 3.006.683 ; 3.013.096 ; 3.013.983—5 ; 3.013.988 ; 3.114.695 și 3.130.006—7). Astfel decizia de a face dezvăluiri subliniază importanța punctului de vedere al clientului în industria de catalizatori zeolitici.

Piață a cumpărătorului. *Proprietatea deosebită a zeoliților de a modifica activitatea catalizatorilor s-a concretizat într-o creștere exponențială a tipurilor și a aplicațiilor.*

Beneficiarii au deja o mulțime de posibilități de alegere.

Cei trei furnizori/producători nordamericani realizează o gamă largă de zeoliți sintetici. Norton, totuși, este singurul furnizor de zeoliți naturali — mordenită, habasită, chinoptilolită, feririță, erionită etc. — pe care îi extrage din zăcăminte necunoscute și este singurul furnizor de mordenită sintetică (U.S. 3.436.174).

Producătorii generali de catalizatori includ astfel de firme, ca : American Cyanamid Co. (Bound Brook, N. J.) ; Baroid Dir. of N. L. Industries (Houston, Tex.) ; Harshaw Chemical Co., o întreprindere a firmei Kewanee Oil Co., aflată la Cleveland, Ohio ; Hondry Process & Chemical Co., la Philadelphia, Pa., întreprindere a firmei Air Products and Chemicals Inc. ; și Nalco Chemical Co. (Chicago, Ill.). Se pare că aceste firme au, de asemenea, tendința să-și dezvolte zeoliții sintetici proprii (vezi de exemplu patentul belgian nr. 763.427 al firmei Nalco). Există alte două posibilități de achiziționare a catalizatorilor : Hondry, Mobil Oil Co. (N.Y.) și Universal Oil Products Co. (Des Plaines, Ill.) produc și furnizează catalizatori zeolitici pentru procedee preluate prin licență. De asemenea, unele companii producătoare au mers așa de departe, încît au cumpărat zeolitul, l-au impregnat cu un metal printr-un procedeu de schimb de ioni și au livrat zeolitul impregnat cu metal unui client producător de catalizatori ; acest produs finit a putut fi apoi obținut spre cumpărare prin producătorul de catalizatori. Astfel au procedat companiile Esso Research and Engineering Co. (Florham Park, N. J.), Mobil Oil, Shell Chemical Co. (Emeryville, Calif.) și Union Oil Co. (Brea, Calif.).

Desigur, unele companii au putut obține zeoliți noi, prelucrîndu-i potrivit destinației lor (patent belgian 763 123 pentru Shell Chemical și patent francez 1 351 708 pentru Mobil Oil).

Procese tehnologice. *Cracarea catalitică este piața cea mai mare de catalizatori. Dintr-un consum aproximativ de 130 000 t/an catalizatori de cracare, doar 14 000 t nu conțineau zeoliți. Cei mai mulți catalizatori de cracare conțin 10—20% zeolit, de obicei tip Y. Marea gamă de catalizatori a determinat ca proiectarea să devină factorul hotărîtor în alegerea tipului de catalizator de cracare (Chem. Eng., ian. 10, 1972, p. 54).*

Mulți folosesc catalizatori de cracare cu sodiul înlocuit de hidrogen și un metal de pămînt rar. Mobil Oil deține cîteva patente de bază asupra zeoliților cu pămînturi rare, ca, de exemplu, 3140 249—53, vînzînd astfel de catalizatori de cracare ca atare sau sub licență. Astfel de catalizatori au o activitate mărită, corespunzătoare unei temperaturi inițiale de reacție cu 50—60°C mai scăzută, ceea ce determină prelungirea cu 6 luni a timpului de funcționare a catalizatorului. De cînd firmele Union Oil și Esso au elaborat împreună în 1964 procedeul Unicracking-JHC (vezi U.S. 3 119 763 ; 3 132 086—090 ; 3 159 568 ; 3 159 564 ; 3 186 934 ; 3 308 054 ; 3 338 819), o serie de firme au adoptat catalizatorii zeolitici, care își datorează activitatea folosirii unui procent redus de metal hidrogenat impregnat în scheletul zeolitic și unui raport ridicat de bioxid de siliciu-aluminiu.

Royal Dutch Shell a descris un catalizator nou de izomerizare a fracțiunii pentan/hexan, care este constituit dintr-un metal nobil dispersat într-un zeolit acid activat (vezi de asemenea U.S. 3 527 835). Un astfel de proces este actualmente oferit de Union Carbide în înțelegere cu Shell. De asemenea, Mobil Oil a anunțat elaborarea unui procedeu de disproporționare (transalchilarea toluenului la benzen și xilen) și un proces de izomerizare a xilenului.

Un alt patent (U.S. 3 584 578 deținut de Texaco) arată posibilitățile catalizatorilor zeolitici în domenii încă necercetate. Potrivit patentului, petrol de primă distilare poate fi reformat cu abur în prezența unui zeolit impregnat cu nichel și crom, rezultînd gaz de sinteză, care poate fi folosit mai departe după îndepărtarea CO_2.

O serie de alte procedee bazate pe catalizatori zeolitici pot fi folosiți atît pentru alchilarea izoparafinelor, cît și pentru metanarea CO la gaz de sinteză.

2. *S-a găsit o nouă metodă de obținere a fibrelor bicomponente. Fibrele bicomponente se obțin prin extruziunea conjugată a două fibre sintetice. Pentru a asigura aderența lor, este necesar fie ca cele două fibre să fie generic similare, fie să se aplice tehnici speciale.*

S-a conceput un proces simplu în două trepte pentru realizarea fibrelor bicomponente. Prima treaptă constă dintr-un scurt tratament în aer al substratului polimeric (filme, fibre, fire). După aceea, se adaugă succesiv soluțiile diluate ale monomerilor unui polimer de condensare. Această metodă s-a aplicat pentru obținerea unor straturi puternic legate de nylon-6/10 pe film de polipropilenă. Alte acoperiri convenabile includ nylon 6/6, tereftalat de polietilenă, polisulfonamide și poliuree. Este posibil să se utilizeze polimeri de adiție, mai degrabă decît de condensare, dacă se recurge la un catalizator în timpul sau după aplicarea unei soluții de monomer de vinil.

Pentru a se obține bumbac sau mătase ignifugă fără a duce la o întărire sesizabilă a țesăturii, s-a dezvoltat un proces cu radiații.

N-metilolacrilamida (MAM) reacționează prin grupele hidroxilice cu bumbacul sau mătasea, formînd bumbac-metilol-acrilamidă. Produsul de reacție, prin iradiere, produce o fibră cu legături nesaturate, lucru esențial pentru structura fibrei.

Aceste legături duble reacționează în timpul sau după radiație cu molecule mai mici. De exemplu, se poate adiționa hipoclorit de sodiu, clorură stanoasă sau stanică, adiție care este urmată de o bromurare ; astfel se realizează țesături ignifuge, menținînd totodată celelalte proprietăți dorite ale țesăturii.

3. *Procese noi de îndepărtare a sulfului care a rămas în proporție de 2—3% în gazele reziduale din unități Claus.*

Controale amănunțite asupra gazelor reziduale au dat naștere unui număr mare de procese, care reiau gazele, ce părăsesc o unitate Claus, în vederea îndepărtării H_2S și a compușilor cu sulf.

Unitățile Claus sînt larg răspîndite în rafinăriile de petrol, unități de gaz metan și, într-o măsură mai mică, în uzinele chimice, pentru conversia hidrogenului sulfurat în sulf.

Unitățile Claus produc sulful elementar în două trepte. În prima treaptă o treime

din H_2S este ars într-un furnal pentru a obține SO_2 și H_2O. După aceea, produșii de reacție reacționează catalitic cu cele două treimi ale H_2S rămas și se obțin vapori de sulf.

Acest proces reduce considerabil conținutul în sulf; gazele reziduale conțin, însă, încă 2—3% sulf din cantitatea inițială, cantitate ce nu poate fi acceptată din punctul de vedere al poluării. Nu există încă standarde precise în acest sens, se pare, însă, că sulful admis în gazele reziduale nu va putea depăși 500 p.p.m. compuși cu sulf.

Astfel de standarde vor cere procese adiționale pentru îndepărtarea H_2S, a SO_2, a sulfurii de carbonil și a bisulfurii de carbon din gazele reziduale din unitățile Claus.

Unele dintre procesele propuse îndepărtează fiecare din aceste componente în mod individual. Altele convertesc compușii cu sulf în SO_2 sau H_2S înainte de a le îndepărta.

Pînă acum doar trei din aceste procese sînt în faza de a putea fi aplicate pe scară comercială, însă nu sînt complet definitivate din cauza limitelor impuse pentru conținutul de sulf în gazele reziduale.

Unul dintre procesele care elimină fiecare compus cu sulf în parte este procedeul Pritchard Cleanair. Este un proces în trei trepte, care recuperează sulful din gazele reziduale din unitățile Claus în proporție mai mare de 99,9%.

În prima treaptă, SO_2 este convertit în sulf elementar. În multe cazuri această treaptă reduce conținutul în sulf din gaze cu 50%.

În treapta a 2-a majoritatea compușilor cu sulf sînt îndepărtați prin procesul Stretford, dezvoltat de North Western Gas Board din Anglia.

Compușii organici ai sulfului (sulfura de carbonil și de carbon) se îndepărtează în treapta a 3-a. Acești compuși conțin de multe ori 25% din sulf din gazele reziduale. Nu s-au dezvăluit încă amănuntele acestei trepte; se presupune, însă, că este vorba de hidroliză sau hidrogenare. Procesul Stretford îndepărtează H_2S prin oxidarea în mediu lichid, utilizînd o soluție de Na_2CO_3, $Na_2V_2O_5$ și acid antrachinondisulfonic. H_2S este convertit în sulf elementar, care se îndepărtează de la suprafața lichidului.

Un proces similar a fost dezvoltat de Parson. Acest proces utilizează, de asemenea, metoda Stretford pentru transformarea H_2S în sulf elementar. Compușii cu sulf se convertesc inițial în H_2S prin hidrogenare pe un catalizator de Co—Mo. În orașul Philadelphia s-a stabilit ca limită pentru oxizii de sulf cantitatea de 500 p.p.m. în gazele care ies pe coș. Pritchard susține că gazele ce părăsesc noile unități nu conțin mai mult de 300 p.p.m. compuși cu sulf. Procesul a fost pilotat.

Noul proces Cataban al firmei Rhodia se bazează pe un principiu similar procesului Stretford. Cataban este o soluție limpede, concentrată, apoasă a unei săruri de fier chelatizată, neidentificată, care se diluează cu apă. Este un catalizator în fază lichidă, care oxidează H_2S la sulf elementar

Prin această metodă H_2S poate fi îndepărtat atît din gaze, care conțin doar cîteva părți milion, cît și din gaze concentrate. În ultimul caz recuperarea sulfului prezintă un interes economic.

Procedeul se poate aplica în cazul morilor de celuloză sulfat, care produc H_2S și metilmercaptan, în operații cu gaze de cocsificare; în procedeul viscoză, în care H_2S se formează în timpul coagulării xantatului de celuloză. De asemenea, H_2S se găsește și în produșii de fermentare în procedeele de epurare.

O altă metodă de îndepărtare a sulfului din gazele reziduale din unitățile Claus este conversia preliminară a compușilor cu sulf din gaze în SO_2.

Un astfel de proces realizat industrial este cel al Institutului francez de petrol (IFP), care convertește catalitic compușii cu sulf în sulf lichid. O serie de rafinării japoneze au optat pentru această metodă, care a fost pilotată într-o uzină canadiană. IFP lucrează în momentul de față la o altă instalație care va îndepărta sulful în proporție de 99,7%, limitînd sulful din gazele care merg la coș la 200 p.p.m.

Alte tehnici de acest tip recuperează SO_2 și îl trimit înapoi în uzina Claus. Wellman-Power Gas, d.e., spală gazele cu o soluție de sulfit de sodiu, în vederea recuperării SO_2. Compania instalează o unitate comercială pentru rafinăria El Segundo, California.

Bureau of Mines and Pfizer din S.U.A. a perfectat un proces cu citrat. Ford, Bacon & Davis a brevetat procedeul Takahay a firmei Tokyo Gas Co, care utilizează o soluție alcalină pentru spălarea gazului și recuperarea sulfului elementar. Monsanto Envirochem Systems dezvoltă procesul Nosox de îndepărtare a SO_2 din gazele reziduale de la unitățile Claus.

Indiferent de metoda utilizată, costul îndepărtării sulfului este mare, variind de la $ 25 pînă la 100 dolari/t sulf îndepărtat. Costul exact depinde de gradul de îndepărtarea sulfului.

4. Din cauza rolului lui din ce în ce mai important în controlul poluării, guvernul nipon a sporit cheltuielile în acest domeniu cu 59% în anul 1971, și anume la 340 mil. dolari, și a dublat fondurile pentru controlul instalațiilor la 770 mil. dolari. Din cele 7 mil. dolari alocate în acest an pentru cercetare, se vor cheltui 2,2 mil. dolari pentru 20 de proiecte pentru controlul poluării. În trecut s-a recurs la tehnologii străine pentru a se realiza controlul poluării.

De exemplu, în 1970 și 1971 s-au construit șapte unități de desulfurare bazate pe procedee dezvoltate în străinătate.

În ultimul timp se renunță din ce în ce mai mult la tehnologiile străine. Astfel, Sumitomo Chemical a dezvoltat un proces de recuperare a sulfului în proporție de 80% din deșeurile principale din fabricile de stiren. Sulful, adăugat ca inhibitor de polimerizare, de obicei se aruncă sau se arde.

Cercetarea pentru controlul poluării include următoarele: dezvoltarea unui catalizator pentru a controla scăpările de oxizi de azot din diverse surse; tratarea reziduurilor din industria celulozei prin osmoză inversată; controlul automat al tratării apelor reziduale, inclusiv utilizarea microbilor; găsirea unor materiale plastice degradabile; dezodorizarea prin ardere în pat fluidizat; congelarea anvelopelor uzate și a deșeurilor de materiale plastice. La temperaturi joase (realizate cu gaz metan lichefiat), unele materiale, ca polietilena și clorura de vinil, devin fragile, pot fi zdrobite și prelucrate din nou.

În domeniul tratării apelor reziduale s-a dezvoltat o rășină schimbătoare de ioni, care adsoarbe ionii metalelor grele, însă permite trecerea altor materiale. Cel mai mare interes în tratarea apelor reziduale îl prezintă îndepărtarea azotului și uleiului.

5. De curînd, firma Uhde a publicat un studiu în care prezintă unele amănunte în legătură cu procedeul pe care-l deține privind recuperarea mercurului din: soda caustică, hidrogen, ape reziduale și rezidii solide.

Soluția de sodă caustică, ce părăsește celula de descompunere a amalgamului, conține 3 pînă la 7 g. mercur/m^3. Demercurizarea soluției printr-o dublă filtrare conduce la un conținut în mercur mai mic de 0.1 g/m^3. Mercurul este apoi recuperat din nămolul de la filtrare, prin distilare. Majoritatea mercurului care este antrenat de hidrogen, se condensează prin răcire cu apă și se recirculă o dată cu aceasta în celula de descompunere a amalgamului fără pierderi de manipulare.

Se cunosc și se aplică și alte metode de demercurizare a hidrogenului. Una dintre acestea este demercurizarea chimică la presiunea normală, pusă la punct de Farbwerke Hoechst. Hidrogenul preîncălzit, saturat cu mercur, este tratat cu clor umed sau saramură saturată cu clor. Acesta este trecut în clorură mercurică și astfel este recuperat din hidrogen.

Utilizînd această metodă, conținutul de mercur în hidrogen scade la 10—20 micrograme/Nm^3.

Un alt procedeu utilizează răcirea combinată cu absorbția pe cărbune activ, în care caz mercurul se reduce la 2—3 micrograme/Nm^3.

Folosind catalizatorul Bayer pe bază de argint în locul cărbunelui activ, mercurul poate să scadă la sub 1 microgram/Nm^3. Procedeul Uhde folosește atît cărbunele activ, cît și catalizatorul Bayer, combinate cu răcirea.

Apele reziduale de la electroliză, conțin mercur atît sub formă metalică, cît și ionică. Concentrația acestora ajunge la 10—50 g/m^3.

Acești efluenți pot fi tratați fie prin reducere utilizînd în acest scop hidrazina, fie după procedeul sulfit cînd mercurul este oxidat la sulfură.

În primul caz conținutul de mercur scade la 0,13 g/m^3 valoare admisă în apele reziduale industriale; iar în al doilea caz la 20/p.p.b.

6. În Anglia s-a dezvoltat un nou procedeu pentru fabricarea pieselor din termoplast cu pereți groși, care elimină două din dezavantajele tehnicilor de pînă acum. Pe de o parte se scurtează timpul necesar răcirii pieselor mari, deoarece nu este necesară o încălzire pînă la temperaturi prea mari și, pe de altă parte, din același motiv, gradul de contracție este mai mic. Procesul de producție cuprinde trei faze: din pulbere de polimer sau din granule de polimer se obține cu ajutorul unei mașini

speciale forma brută. Aceasta, prin încălzire, se trece în forma definitivă metalică, în care se obține sub presiune produsul finit. Pînă acum cu ajutorul acestui procedeu s-au obținut molete, șaibe de antrenare, roți de angrenare, roți dințate.
Acest procedeu este menit să completeze procedeul de turnare prin injecție și să faciliteze fabricarea economică a unor piese mai groase din termoplaste.

7. *Conform unui procedeu, poliesterii nesaturați, care se obțin prin combinarea monomerilor acrilici sau vinilici și a produșilor de policondensare din combinații polihidroxilice și acizi policarbonici nesaturați, se stabilizează prin încălzire în prezență de oxid de magneziu (brevet ital. nr. 907/34). Se pare că tratarea cu oxid de magneziu ar împiedica la fel de bine ca alți inhibitori polimerizarea prematură, fără să prezinte, însă, celelalte inconveniente ale tratării cu inhibitori.*

8. *Du Pont realizează elastomeri termoplastici pe bază de poliesteri. Uzina se construiește la Deepwater, New Jersey, urmînd să producă primele cantități la jumătatea anului. La fel ca și cauciucul termoplastic elaborat de Shell Chemical Co. pe bază de stiren-butadien, elastomerul Hytrel, produs de firma Du Pont, este elastic în condiții de solicitare normală, dar poate fi prelucrat ca o masă termoplastică la încălzire. Nu este necesară o vulcanizare sau o postreticulare. Elastomerul are o duritate relativ mare și poate suporta temperaturi de 150°C, oferind o rezistență excepțională la gonflare cu uleiuri, solvenți și fluide apoase. Comercializat sub formă de pelete, Hytrel va avea inițial un preț de circa 2,60 pînă la 3,00 dolari/kg. El a fost testat sub formă de tuburi sub presiune, izolații de cabluri electrice, garnituri de etanșare, la acoperiri și diverse piese extrudate și presate.*

★

S-a introdus un nou catalizator pentru obținerea acronitrilului din propilenă și amoniac. Este un succesor neradioactiv al catalizatorului pe bază de uraniu comercializat de Standard Oil of Ohio la mijlocul deceniului trecut. Noul material oferă uzinelor ce lucrează după procedeul Sohio o creștere de 30—40% a producției, datorată nu numai randamentului mai mare, ci și debitului mai mare prin reactor (datorită faptului că necesarul de aer pentru oxidare a scăzut). De asemenea, noul catalizator este mai stabil decît cel pe bază de uraniu, uzinele care îl vor folosi reducîndu-și pierderile de catalizator datorate antrenării lui de efluenți lichizi.
Nu s-a publicat nimic în legătură cu compoziția catalizatorului. El este actualmente folosit la uzina din Lima (Ohio), putînd fi obținut de posesorii de licență a procesului Sohio de obținere a acronitrilului.

★

O fibră organică la fel de rezistentă ca oțelul inoxidabil, însă de 6 ori mai ușoară, a fost obținută de Du Pont. Compania a dat amănunte asupra materialului, care a fost anunțat anul trecut la Congresul American Chemical Society de la Philadelphia, din luna februarie 1972.
Rezistența specifică, modulul de elasticitate și tenacitatea sînt ridicate ; rezistența la tracțiune este de peste 28 000 kg/cm². Denumit PRD-49, materialul are același modul de elasticitate și aceeași rezistență ca și fibra de sticlă, însă este cu 45% mai ușor. Prelucrarea textilă este la fel de bună ca și a fibrei de sticlă, însă superioară altor fibre cu modul ridicat, ca fibra de grafit și de bor. Dacă materialul întins este tras peste o muchie ascuțită, el nu se rupe. Poate rezista timp îndelungat la temperaturi de circa 225°C și are o rezistență bună la acizi puternici, baze, combustibili lichizi, lubrifianți și lichide de presiune.
Materialul poate fi utilizat ca atare sau cu rășini epoxidice, obținîndu-se compoziții ușoare, sau în combinație cu fibre — de bor sau de grafit, care compensează rezistența la curgere prin compresiunea relativ scăzută a PRD-49. Se prevede o varietate de întrebuințări, ca, de exemplu, la structuri aerospațiale, componente structurale electronice, cabluri și vase de presiune realizate prin metoda înfășurării. S-a început producerea comercială a PRD-49 la uzina Spruance, lîngă Richmond, Virginia, în ianuarie. Prețul inițial este de circa 100 dolari/kg.

★

Un procedeu de obținere a p-isopropilfenolului a fost aplicat la nivel industrial de Signal Chemical din Houston. Produsul, cu o puritate minimă de 98,5% este liber de izomer orto și meta.
Tehnologia este similară procedeului de obținere a hidrochinonei elaborat de Signal („Chementator", mai 18, 1970, p. 75) pe care compania îl folosește la Bayport, Texas. Mersul procedeului este următorul : se alchilează benzen cu propilenă. Diisopropilbenzenul rezultat se oxidează astfel încît una dintre grupele propilen este transformată în hidroperoxid. Printr-o transpoziție se obține produsul final din hidroperoxid, care se purifică prin distilare.
Nu au fost anunțate costul și capacitatea uzinei care va fi construită de Brown & Root. Produsul se folosește pentru obținerea de antioxidanți, rășini de mărire a aderenței și ierbicide ; se crede că va putea fi un intermediar și pentru bactericide, plastifianți și dezemulsionanți.

★

Un combustibil lichid poate fi obținut din deșeuri de la producerea poliolefinelor, printr-o tehnică de cracare dezvoltată în comun de Mitsui Petrochemical Industries și Mitsui Shipbuilding & Engineering, în Japonia.
Potrivit procedeului, polimerii cu masă moleculară scăzută, obținuți ca produse secundare în tehnologia polietilenei și polipropilenei, sînt cracați termic, rezultînd un ulei comparabil cu petrolul lampant, în ceea ce privește calitatea carburantă. Cracarea are loc la circa 420°C, cu un randament de 95%. Procedeul este aplicat într-o uzină „mare" la Chiba.

★

În Japonia, National Institute of Animal Industry a studiat, în urma cererii ministerului nipon al agriculturii, influența animalelor hrănite cu proteine sintetice asupra omului, dacă consumă carnea acestora.
În raportul publicat recent, cercetătorii susțin că nu are influențe negative. Din această cauză s-a reluat producția de proteine sintetice.
O serie de firme japoneze au construit instalații pentru producerea proteinelor, care vor intra în curînd în funcțiune, avînd capacități foarte mari.

★

În Statele Unite, pe baza unui contract semnat cu NASA, în valoare de 1,7 mil. dolari, Smithsonian Astrophysical Observatory a construit două ceasuri cu masă de hidrogen, pentru a testa principiul lui Einstein privind teoria relativității. Aceste încercări vor avea loc în 1974, cînd unul din ceasuri va fi lansat de la Wallops Islanda într-un zbor suborbital, iar celălalt va fi instalat în Bermuda, pentru a stabili dacă racheta purtătoare accelerează așa cum a afirmat Einstein.

★

În cadrul unui studiu efectuat de studenții de la Universitatea Purdue — S.U.A. privind mediul înconjurător, s-a stabilit o corelare între cadmiu din părul deșeu de la frizerii și bolile umane.
Cantitatea de cadmiu din părul colectat din zonele industrializate a fost cu mult mai mare decît cel colectat în mediu rural.

★

Perfecționînd tehnologia în detectarea cu semiconductori, spectroscopia fluorescentă cu raze X a permis detectarea simultană în circa 10 min. și cu o singură excitație a douăzeci elemente existente în concentrație de 0,1—1 p.p.m, în probe biologice sau prelevate din mediul înconjurător.
Conform cercetărilor întreprinse în cadrul laboratorului Lawrence Berkeley — California se pot determina aproximativ 40 de elemente în circa 30 min, prin trei măsurători ale diferitelor păturі de energie.

★

În cadrul programului de cercetare-dezvoltare întreprins de Societatea Kodak, pînă în 1974 aceasta va investi circa 24 mil. dolari în realizarea a șapte noi laboratoare care vor studia și aprofunda chimia fotografierii și rolul acesteia în cercetare. În această muncă vor fi antrenați peste 450 de cercetători și personal ajutător.

★

A fost pusă la punct o metodă de dozare a clorului în prezența bromului și iodului — determinare destul de greoaie de totdeauna — atunci cînd bromul și iodul sînt în exces de 10^3. Determinarea are loc într-o soluție de acid sulfuric 6 M, utilizînd un electrod de platin. Metoda a fost aplicată pentru analiza simultană a HCl *și* Cl_2. *Singurul compus care deranjează este* NOCl.

★

American Metal Climax a elaborat o metodă rapidă utilizînd spectrometria fluorescentă cu raze X pentru determinarea cantitativă a cuprului, nichelului, cobaltului, fierului, manganului și cromului din soluții acide.
Un computer cu program prelucrează toate datele necesare stabilirii concentrațiilor

necesare care să conducă la precizii maxime.

★

Universitatea din California a elaborat un proiect de cercetare care își propune să rezolve conflictul ivit între consumatorii de îngrășăminte și Agenția pentru protecția mediului înconjurător (EPA), ca urmare a impurificării apei freatice cu ioni NO_3^-. Proiectul are în vedere, în principal, să stabilească concentrația în nitrați la suprafață și în apa freatică, datele obținute urmînd a sta la baza deciziei ce va fi luată în legătură cu utilizarea îngrășămintelor.
În primii doi ani cheltuielile cu aceste cercetări vor fi de 1,2 mil. dolari.

★

Institutul Național pentru boli mintale din S.U.A. continuă cercetările privind utilizarea unor medicamente pentru anihilarea narcoticelor care să blocheze efectele heroinei din organism. Valoarea celor nouă contracte, privind cercetările preclinice și clinice totalizează 2 mil. dolari.

★

În Scoția urmează să se construiască prima fabrică experimentală la scară industrială privind metanizarea gazelor obținute la gazeificarea cărbunilor. Instalația care va costa 6 mil. dolari, va produce zilnic circa 575 000 m^3 gaz cu o putere calorică practic egală cu a gazului natural.

★

Societatea Du Pont pe baza unui contract în valoare de 900 000 dolari încheiat cu Office of Saline Water, dezvoltă în continuare cercetările privind desalinizarea apei marine, după procedeul cu osmoză inversă. În acest sens are în vedere studierea membranelor tubulare și în spirală, proiectate de curînd.

★

Studiile întreprinse la Universitatea din Virginia au dus la concluzia că reziduurile pesticidelor acumulate în animale au efect negativ asupra sistemului de reproducere. S-a descoperit astfel că DDT-ul și alte pesticide organoclorurate stimulează producerea enzimelor ficatului responsabile cu producerea unor malhormoni sexuali.

★

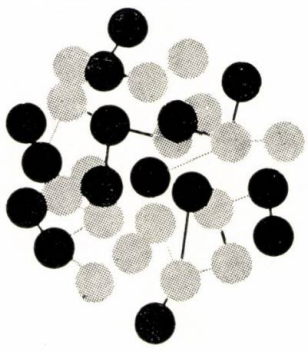
Pentru producerea pulberilor metalice s-a pus la punct și s-a aplicat o metodă de uscare prin înghețare. Astfel, soluția conținînd una sau mai multe săruri metalice este înghețată brusc prin pulverizare într-un mediu criogenic. Solvenții sînt recuperați prin reducerea presiunii, iar sarea rămîne sub formă de pulbere. Aceasta apoi poate fi redusă la metal, calcinată la oxid sau redusă selectiv la un amestec metal-oxid. Noua tehnică permite un control riguros al compoziției și nu necesită măcinare.

★

Cercetătorii de la Universitatea Utah — S.U.A. au pus la punct o metodă de a fasona tungstenul în cele mai complicate forme necesare industriei, și anume : electronice, spațiale sau metalelor refractare. În proces, hexaflorura de tungsten reacționează cu hidrogenul la temperatură ridicată pentru a depune tungsten pur pe un tub de cupru. Prin îndepărtarea acestuia din urmă, rămîne țeava de tungsten pur.

★

A fost realizat prototipul unui spectrometru rotativ cu microondulații pentru determinarea conținutului de formaldehidă (un component cu viața scurtă în gazele de eșapament) monoxid de carbon, oxizi de azot și bioxid de sulf în concentrație de p.p.b., din gazele de eșapament de la automobile.
Testarea lui cu succes a dus la realizarea lui în serie.



Am reținut

pentru dumneavoastră...

Problema antidăunătorilor constituie o preocupare a unor cercuri tot mai largi de specialiști datorită pe de o parte necesității sectorului agricol de a obține randamente cît mai mari, iar pe de altă parte influenței negative pe care o pot aduce unuii dintre aceștia mediului înconjurător datorită toxicității lor remanente. În afara cercetărilor ce se axează pe descoperirea unor substanțe noi, se efectuează cercetări extinse pe linia condiționării unor antidăunători sub forme noi care să mărească eficacitatea economică a produselor existente. În acest sens, pentru antidăunătorii moderni, care se descompun cu ușurință sub acțiunea mediului înconjurător — lumină, umiditate — dar care sînt foarte activi și ca atare foarte solicitați s-a pus la punct un ingenios procedeu de condiționare sub forma unor microcapsule. Microcapsulele avînd un diametru de ordinul micronilor sînt de fapt niște microgranule învelite cu un strat poros de copolimeri care permite eliberarea lentă a substanței active din interiorul lor, astfel încît în locul a 7—8 aplicații zilnice succesive este necesară o singură aplicare. O altă direcție de cercetare este orientată pe folosirea unor produse netoxice pentru om și pentru animale cu sînge cald, deci netoxice în timpul aplicării dar care, sub acțiunea enzimelor secretate de către microorganismele din sol se transformă în produse cu o toxicitate selectivă pentru anumite specii de plante sau insecte. Unii specialiști afirmă chiar că evoluția antidăunătorilor se află în prezent într-un moment de răscruce în sensul că multe din produsele folosite în ultimii ani pe scară largă vor fi în viitorul nu prea îndepărtat îndepărtate și înlocuite cu produse noi. Pe această linie se întrevede o dezvoltare a cercetării hormonilor de creștere a insectelor și a găsirii unor substanțe menite să le blocheze, a cercetării de sex — atractanți sau feromoni care nu sînt toxice dar care atrăgînd unul din sexele unei specii îl izolează de celălalt împiedicînd reproducerea. Analizînd problema antidăunătorilor prin prisma noilor cercetări cu privire la influența acestora asupra mediului înconjurător, se poate spune fără exagerare că cercetătorii antrenați în acest domeniu, de specialități diferite încearcă o strategie nouă pentru combaterea insectelor, buruienelor, ciupercilor, a rozătoarelor și a altor vietuitoare care consumă anual cantități apreciabile din hrana destinată omului. Consumul mondial de antidăunători este estimat la 11 miliarde mărci vest germane din care S.U.A. cheltuiește 35%, țările vesteuropene 20% și Japonia 7,5%. În R. F. a Germaniei se cheltuiesc circa 400 mil. mărci ceea ce reprezintă aproximativ 4% din consumul mondial. Din volumul total al producției mondiale a industriei chimice estimată în prețuri de producție la 65—70 miliarde mărci în anul 1970, producția de antidăunători este estimată la 1,9—2,2% în timp ce întreaga producție de produse chimice destinate agriculturii, respectiv antidăunători, îngrășăminte etc., reprezintă circa 8% din producția chimică mondială. În R. F. a Germaniei, se apreciază că pierderile provocate de dăunătorii agriculturii din această țară, cu toate că se folosesc antidăunători în valoare de 400 mil. de mărci anual, ating 25% din valoarea producției, dar că dacă nu s-ar folosi antidăunători, pierderile provocate de dăunători ar atinge 50% din valoarea producției agricole. Dacă se analizează dinamica producției mondiale de antidăunători începînd din anul 1955 și pînă în prezent se constată că ea s-a dublat la fiecare cinci ani. Dacă ritmul s-ar menține același la nivelul anului 1975 producția de antidăunători ar urma să atingă 20 miliarde mărci, iar la nivelul anului 1980, 40 miliarde mărci. Deși această dinamică apare absurdă la prima vedere, există experți care nu o găsesc cu totul exagerată din următoarele motive:

— se apreciază că o serie de țări în curs de dezvoltare își vor perfecționa tehnica agricolă și vor trece la un consum sporit de antidăunători;

— produsele noi vor fi mai scumpe decît cele existente datorită cheltuielilor sporite necesare activității de cercetare și dezvoltare. Complexitatea problemelor ce apar acum în legătură cu lansarea pe piață a unui produs nou ca antidăunători este mult mai mare decît cea de acum 7—8 ani în urmă. Astfel în timp ce în 1967 durata activității de cercetare — dezvoltare pentru un produs nou era în medie de 5 ani, în anul 1971, ea a crescut la 6,5 ani. Din aceleași motive costurile pentru cercetare și dezvoltare pentru antidăunători au crescut în S.U.A. de exemplu de la 190 mil. mărci în 1967 la 250 mil. mărci în 1971, adică cu 35%. Pentru lansarea unui produs nou în domeniul antidăunătorilor se cheltuiesc pentru cercetare și dezvoltare exclusiv investiții pentru noua instalație, 15—20 mil. mărci, din care 30—35% pentru partea de sinteză chimică și 40—45% pentru toxicologie. Numărul de produse noi ce trebuie sintetizate și testate pentru a reuși să se lanseze în producție un nou antidăunător, depășește 1000.

Dacă la toți acești factori se mai adaugă fenomenul biologic natural de acomodare a dăunătorilor la antidăunători după o perioadă de cîțiva ani de utilizare care duce la necesitatea abandonării fabricației produsului respectiv, care impune în fapt creșterea cotei anuale de amortizare a cheltuielilor de cercetare și dezvoltare pentru ca amortizarea acestora să fie certă, costul noilor produse va fi sensibil mai mare decît cel al produselor existente.

Toate aceste elemente determină pe unii experți să aprecieze că în actualul deceniu dinamica producției de antidăunători nu va fi identică cu cea din deceniul anterior și că la nivelul anului 1975 volumul total al producției mondiale de antidăunători nu va depăși 16 miliarde mărci, iar în anul 1980 nu va depăși 24 miliarde mărci. Din producția totală de antidăunători a anului 1980 se apreciază că 40% vor fi ierbicide, 35% insecticide, 15% fungicide și restul de 10% diverși alți antidăunători.

Industria chimică cehoslovacă a cunoscut în ultimele două decenii o puternică dezvoltare. Dintr-o succintă trecere în revistă a realizărilor obținute de-a lungul celor patru cincinale se desprind următoarele: În primul plan cincinal în Cehia investițiile s-au concentrat pe realizarea unor instalații noi de fire de viscoză la Lovosice și Rudnic, de fibre poliamidice la Plana, precum și pe dezvoltarea capacităților de producție existente la Zaluzi, Hrusov, Prerov și Ostrava. De asemenea s-a construit o uzină de coloranți la Ribitvi și o instalație de îngrășăminte cu azot la Lovosice. În perioada 1954—1955 au intrat în funcțiune uzinele de la Neratovice pentru fibre de viscoză și îngrășăminte și uzina de la Usti de criolit. În cel de al doilea plan cincinal a fost pusă în funcțiune uzina chimică de la Kralupi, precum și uzina de alcool sintetic de la Zaluzzi. În aceeași perioadă a fost pusă în funcțiune și uzina de rețele cord pe bază de viscoză de la Lovosice. În cel de al treilea cincinal (1961—1965) s-au terminat investițiile la uzinele de la Kralupi și Zaluzi, s-a pus în funcțiune o nouă uzină de îngrășăminte cu fosfor la Prerov și o altă uzină similară la Lovosice și s-a construit o uzină de îngrășăminte mixte la Lovosice. De asemenea s-a construit o uzină de celuloză la Zaluzi și instalații pentru fabricarea de materiale plastice și fibre sintetice la Zaluzzi și Pardubice. Totodată s-au dezvoltat capacitățile industriei de prelucrare a cauciucului la Fatra Napajelda, la Chropine, Praga și Nahod, iar la Steti s-a construit o fabrică de hîrtie.

În cel de al patrulea plan cincinal (1966—1970) s-au pus bazele industriei de fibre poliesterice punîndu-se în funcțiune instalații de *p*-xilen și dimetiltereftalat, precum și de caprolactamă. De asemenea s-a dezvoltat capacitatea de producție a

instalațiilor de materiale plastice de la Otrokovice și s-a construit o uzină de produse din celuloză la Steti.
În Slovacia industria chimică a cunoscut de-a lungul celor două decenii o dezvoltare similară. Astfel în primul plan cincinal s-a construit o uzină de viscoză și fibre cord la Bratislava o linie de caprolactamă la Zilina, o linie de policlorură de vinil la Novaki și o linie de fibre de mătase artificială la Puhov. În perioada 1954—1955 s-a construit o instalație de carbid la Novaki, precum și noi capacități în industria hîrtiei și celulozei la Heconce.
În cursul celui de al doilea cincinal s-a construit prima etapă a rafinăriei de țiței Slovnaft, o instalație pentru prelucrarea materialelor plastice la Novaki, o instalație de fibre sintetice la Humenne și o uzină de îngrășăminte cu azot la Salu. În cursul celui de al treilea plan cincinal (1961—1965) s-a construit etapa a doua a uzinei de îngrășăminte cu azot de la Sala, o uzină de îngrășăminte cu azot la Strazske, o uzină de clorură de polivinil la Novaki și o uzină de polietilenă la Bratislava. De asemenea în aceeași perioadă a început construcția uzinei de prelucrare a materialelor plastice de la Nitra, precum și a uzinelor de prelucrarea cauciucului de la Puchov și Bratislava. Totodată s-a extins capacitatea de producție a uzinei de celuloză și hîrtie de la Ruzomberok și s-a construit o nouă uzină similară la Sturovo.
În cursul celui de al patrulea plan cincinal investițiile din industria chimică slovacă s-au concentrat asupra fabricației de fibre poliamidice la Chemko și Humenne și s-a construit o instalație de fibre poliesterice, dimetiltereftalat și paraxilen la Bratislava. Tot în aceeași perioadă s-a realizat etapa a doua a rafinăriei Slovinaft. La Novaki s-a realizat o nouă instalație de policlorură de vinil, iar la Bratislava a fost pusă în funcțiune și o instalație de polipropilenă în cadrul etapei a treia a complexului petrochimic Slovnaft. Din investițiile totale acordate industriei chimice cehoslovace în anul 1960, 61,8% s-au cheltuit în Cehia și 38,2%, în Slovacia în timp ce în anul 1969 în Cehia s-a cheltuit 54,4%, iar în Slovacia 43,6% din investițiile acordate industriei chimice cehoslovace din acel an. Din volumul fondurilor fixe din industria chimică în anul 1969, 67,7% a reprezentat volumul fondurilor fixe din Cehia și 32,3% din Slovacia. Numărul de muncitori din Slovacia în același an în industria chimică a reprezentat 32,8% din numărul total de muncitori în timp ce în Cehia a reprezentat 67,2%.
În ceea ce privește volumul producției, din totalul acestui 66,5% a fost realizată în Cehia și 33,5% în Slovacia în anul 1969.
Industria chimică cehoslovacă are numeroase capacități disponibile pentru export mai ales pentru produse de bază și intermediare, coloranți, organici, medicamente, săpun, detergenți, materiale plastice, etc. În comerțul exterior de produse chimice al Cehoslovaciei, R. D. Germană constituie unul din principalii parteneri. Exportul de produse chimice din Cehoslovacia în R. D. Germană a crescut în 1970 cu 24% față de anul 1960, iar pentru anul 1975 se prevede o creștere de 84% în comparație cu același an de bază. Din totalul exportului de mărfuri al Cehoslovaciei în Republica Democrată Germană, produsele chimice ocupau în anul 1970 o pondere de 7,8%. În cadrul contractelor de lungă durată dintre două țări sînt prevăzute schimburi de produse chimice, precum și colaborări pe linie tehnico-științifică în prelucrarea olefinelor. Exportul de produse chimice cehoslovace se realizează prin întreprinderea CHEMAPOL care exportă circa 2000 de produse în peste 80 de țări. La nivelul anului 1971 volumul exportului de produse chimice cehoslovace a atins 1,5 miliarde coroane. Printre produsele exportate figurează produse petrochimice și în principal hidrocarburi aromatice, produse rezultate din prelucrarea gudroanelor, precum și produse intermediare ca anhidrida ftalică, anhidridă maleică, plastifianți pe bază de esteri ftalici, toate aceste produse reprezentînd circa 7% din volumul exportului de produse chimice al Cehoslovaciei. O altă grupă de produse de export îl constituie medicamentele. Printre acestea figurează clorhidratul de procaină, amidopirina, PAS-sodiu, calciferolul, benzocaina, salicilații și acizii nucleici. Ponderea produselor farmaceutice în volumul total al exportului de produse chimice cehoslovace atinge 3%. Reactivii constituie de asemenea o grupă de produse ce se exportă în 32 de țări din care U.R.S.S., R. D. Germană și Iugoslavia sînt principalii importatori. Gama de produse a acestei grupe este foarte largă depășind cîteva mii, la care se adaugă hîrtii indicatoare de *p*H, rășini schimbătoare de ioni, produse de diagnostic și bioteste. Reactivii ocupă în volumul exportului cehoslovac de produse chimice o pondere de 11%. Produsele anorganice, și anume: clorul și hidroxizii alcalini, acidul fluorhidric și sărurile sale, cianurile de sodiu și potasiu, pirosulfatul și tiosulfatul de sodiu, rongolitul, sărurile de bariu și cărbunele activ constituie produse de export cu o veche tradiție în Cehoslovacia, ponderea lor fiind de 19% din exportul total de produse chimice. Începînd din anul 1968, CHEMAPOL a început exportul de produse fotochimice și de filme foto și cinematografice. În anul 1971, exportul acestor produse în țările capitaliste a crescut cu 68% și în țările socialiste de peste trei ori o grupă cu o pondere destul de importantă pentru export o constituie lacurile și vopselele, principalul importator al acestor produse fiind U.R.S.S.
Explozivii constituie o grupă de produse al cărui export a devenit de asemenea tradițional în Cehoslovacia. Coloranții organici de sinteză și produsele intermediare constituie în comerțul exterior de produse chimice cehoslovace grupa de produse cu ponderea cea mai mare (33% în anul 1971). Aceste produse sînt exportate în 40 de țări în peste 400 de sortimente, subgrupele mai principale fiind: coloranți direcți, coloranți reactivi, coloranți de dispersie pentru fire și fibre sintetice, pigmenți organici, precum și agenți optici de albire. Din întreaga producție de coloranți a Cehoslovaciei peste 50% se exportă, principalele importatoare fiind țările socialiste dintre care U.R.S.S. ocupă primul loc. În afara țărilor socialiste printre importatorii de coloranți cehi figurează și numeroase țări capitaliste printre care Pakistanul ocupă primul loc. În sfîrșit o ultimă grupă de produse devenită de asemenea tradițională în exportul de produse chimice al Cehoslovaciei îl constituie piritele, glazurile, și coloranții pentru industria ceramică.
În paralel cu dezvoltarea industriei chimice în Cehoslovacia s-a dezvoltat și o industrie constructoare de utilaje, pompe și armături pentru industria chimică care în afara consumului intern a început să satisfacă în măsură tot mai mare și cererile unor consumatori externi. Începînd din anul 1969 activitatea de export a întreprinderilor constructoare de utilaje și armături s-a organizat prin întreprinderea de comerț exterior Intersigma care exportă armături, pompe, instalații de epurare a apelor, cuptoare, armături, și reactoare pentru presiuni înalte, schimbătoare de căldură, filtre, centrifuge etc. Industria constructoare de utilaj chimic, pompe și armături din Cehoslovacia, dispune de 25 000 lucrători în întreprinderi specializate, precum și numeroase grupe de proiectanți și cercetători. Exportul de utilaje chimice în perioada 1968—1971 a crescut cu 84% în țările socialiste și cu 200% în țările capitaliste.

În lupta pentru combaterea poluării mediului înconjurător, o latură mai nouă o constituie lupta împotriva mirosurilor neplăcute. Se pare că omenirea din țările industrializate a cărui nivel și durată de viață a crescut, dorește în mod inerent să-și îmbunătățească calitatea vieții, eliminînd și mirosurile dezagreabile. În acest sens într-o serie de țări ca Suedia, și Uniunea Sovietică s-au legiferat limite maxime admisibile pentru o serie de substanțe rău mirositoare în timp ce în Franța legislația în vigoare se limitează la cîteva noxe foarte nocive ca bioxidul de sulf și bioxidul de carbon, ultimul neavînd însă miros. Nu trebuie confundată toxicitatea unor gaze, cu mirosurile neplăcute care nu provoacă decît o stare de iritare nervoasă persoanelor care trăiesc în apropierea unor surse de mirosuri neplăcute. Pe linia clasificării mirosurilor s-au făcut unele progrese în sensul că s-a legiferat în S.U.A. o metodă pentru determinarea intensității acestora. În acest sens s-a determinat o unitate de măsură a intensității mirosului (TON) (Threshold Odor Number) considerîndu-se că un aer fără miros are o intensitate de 1 ton. În aceste condiții, amestecuri de aer și mercaptani sau acroleină pot junge la 200 000 tone. În prezent în S.U.A., agenția de protecția mediului înconjurător E P A elaborează norme privind limite admise pentru un mare număr de substanțe rău mirositoare. În Uniunea Sovietică s-au stabilit limite admise pentru 64 substanțe toxice și rău mirositoare. Problema determinării unei relații între doza de substanță rău mirositoare și gradul de incomodare provocat omului este o problemă care nu și-a găsit încă o soluție ce poate fi considerată satisfăcătoare. De cîțiva ani se studiază influența concentrației anumitor substanțe rău mirositoare, asupra organismului, ca hidrogenul sulfurat, mercaptanii, aminele și acroleina. Pentru dozarea mercaptanilor și a hidrogenului sulfurat în concentrații mici în aer se folosește conductivitatea,

cromatografia în fază gazoasă şi reacţia cu peroxid. Pentru aceste produse s-a stabilit o corelare între percepţia mirosului şi concentraţia lor în aer. Autorităţile suedeze au generalizat o metodă de analiză sensorială pentru măsurarea intensităţii olfactive a poluanţilor şi au realizat laboratoare mobile care au determinat intensitatea mirosurilor provenite de la diferite uzine. Cu ajutorul unor calcule meteorologice s-a putut prevedea frecvenţa cu care mirosurile pot fi percepute în aer la distanţe variabile faţă de surse. Calculele făcute în condiţii controlate au dus la un grad de corelare surprinzător în comparaţie cu pronosticurile făcute pentru zone de pînă la 5 km de la surse. La distanţe mai mari de 5 km previziunile sînt mai puţin satisfăcătoare, iar perceperea mirosului devine aleatorie. Calculele de previziune ale răspîndirii mirosurilor în zona din jurul surselor de emisiune ale acestora sînt folosite în Suedia pentru autorizarea construirii unor noi instalaţii, neacordîndu-se autorizarea dacă din calcul rezultă că mirosurile pot fi percepute de către centrele aglomerate în mai puţin de o oră şi jumătate. Laboratoarele mobile susmenţionate indică la fiecare două minute dacă în aerul atmosferic există vre-o substanţă rău mirositoare şi care este concentraţia acesteia. Metoda de analiză sensorială pusă la punct în Suedia s-a dovedit aplicabilă în mod deosebit la determinarea mirosurilor din gazele de eşapament ale autovehiculelor din gunoiele menajere şi din deşeurile animale. În Suedia în prezent se determină conţinutul previzibil de zgomote şi de substanţe rău mirositoare şi se autorizează realizarea noii instalaţii numai în cazul în care valorile antecalculate nu depăşesc anumite limite admise.

Deşi nu e singură industria chimică este una dintre ramurile producătoare de mirosuri în care trebuie să se ia măsuri corespunzătoare. Cu toată diversitatea produselor şi a metodelor specifice ce trebuie aplicate pentru fiecare substanţă rău mirositoare, ingineria chimică dispune de o serie de operaţii ca spălare, combinaţii catalitice, adsorbţii, ozonizare etc., care se aplică în majoritatea cazurilor. În S.U.A., fabricanţii de utilaje şi aparate pentru condiţionarea aerului se preocupă şi de dezodorizarea aerului. În prezent se experimentează astfel de aparate în săli de cinema şi în staţii de metro. În cazul în care substanţele rău mirositoare sînt combustibilele metoda cea mai economică şi mai sigură de eliminarea acestora este combustia, produsele de ardere rezultate fiind inodore. În cazul în care substanţele rău mirositoare nu sînt combustibile acestea se amestecă cu gaze combustibile în cuptoare închise la temperaturi de peste 900°C pentru descompunerea acestora. Căldura se poate recupera. În unele cazuri pentru a coborî temperatura de ardere se folosesc catalizatorii din familia platinei pe suport de materiale refractare.

Metodele de combustie catalitică nu se pot aplica la amestecurile de gaze care conţin elemente ce inhibă activitatea catalizatorilor ca mercur, plumb, zinc, arseniu, sau hidrocarburi antracenice. Combustia catalitică a substanţelor rău mirositoare este utilizată în industria prelucrării ţiţeiului la oxidarea asfaltului, la fabricarea negrului de fum, la cracarea catalitică, precum şi în industria organică la fabricarea formaldehidei, a materialelor plastice, a cernelurilor de tipar, a lacurilor şi vopselelor etc.

Dacă substanţele rău mirositoare sînt solubile în apă sau în alţi solvenţi, o soluţie economică pentru eliminarea acestora există în spălarea acestora cu ajutorul scruberelor. În lichidele de spălare din aceste instalaţii se introduc substanţe oxidante sau neutralizante după caz. În Franţa o astfel de metodă este utilizată în industria alimentară şi în abatoare, în industria petrochimică, în industria lacurilor şi vopselelor, în industria celulozei şi în industria textilă. În cazul în care substanţele rău mirositoare sînt în diluţii mari în aer, şi anume între 1 şi 5 părţi la milion eliminarea acestora se face prin adsorbţie pe cărbune activ, alumină, silicagel etc., care după o anumită perioadă de utilizare trebuie regeneraţi.

În cazul unor substanţe rău mirositoare organice uşor oxidabile, eliminarea acestora se poate face şi prin ozonizare cantitatea de ozon depinzînd de temperatura, umiditatea şi concentraţia substanţei rău mirositoare. Un adaos de ozon de cîteva părţi la milion este foarte eficace în eliminarea mirosurilor provocate de fenol, de cauciucuri sintetice precum şi de produsele rezultate din instalaţiile de fermentaţie. În sfîrşit un ultim procedeu de dezodorizarea aerului în cazul unor produse de descompunere rău mirositoare în doze mici este aşa-numita mascare a mirosurilor care constă în introducerea unor substanţe mirositoare agreabile care să le marcheze pe primele. În acest sens s-au pus la punct o serie de metode de mascare a mirosurilor din abatoare din industria chimică şi de medicamente, precum şi din industria alimentară. Deşi prin mascarea mirosurilor nu se rezolvă în fond problema eliminării lor, metoda este de multe ori preferată datorită investiţiilor extrem de reduse pe care le necesită.

Desalinarea apei de mare, precum şi a apelor sălcii, a devenit în ultimii ani o realitate, capacitatea instalaţiilor de desalinare atingînd în anul 1970 peste 1 270 000 m^3/zi faţă de 225 000 m^3/zi în anul 1961. În acest domeniu s-au efectuat şi publicat un foarte mare număr de studii menite să contribuie la valorificarea unor regiuni semi-aride ca, de exemplu, cele din sud-estul Mediteranei din India, din California, din Australia de vest sau din jurul Mării Caspice. În acest sens s-au propus chiar realizarea unor combinate agroindustriale concentrate în jurul unor centrale nucleare de 1000—3000 MW din care o parte din energie urmează să fie consumată pentru desalinarea apei de mare şi pomparea ei în canale de irigaţie iar o parte pentru obţinerea de îngrăşăminte sau în alte scopuri industriale. Deşi aceste propuneri se află deocamdată în afară de proiect, cele 700 de instalaţii de desalinare ce se află în prezent în funcţiune pe plan mondial constituie o confirmare a posibilităţilor reale de a utiliza apa mării şi apele subterane sălcii ca apa potabilă, dinamica capacităţilor de producţie de apă desalinată dublîndu-se practic în intervale de 3—5 ani. Principalele procedee de desalinare se pot împărţi în două mari grupe şi anume:

— procedee în care desalinarea se realizează cu ajutorul unei schimbări de fază: evaporare, cristalizare, extracţie cu solvent;

— procedee de permeaţie selectivă a apei (osmoza) sau a ionilor (dializa) sub influenţa unui cîmp electric (electrodializa) sau a unui gradient de presiune (piezo-osmoza sau piezodializa) sau chiar a unui gradient de potenţial chimic (chimiosmoza). Din prima grupă de procedee fac parte:

— distilarea cu comprimarea vaporilor în care apa de mare este încălzită la temperatura de 100+0,55°C. Pentru recuperarea căldurii de vaporizare vaporii se comprimă astfel ca condensarea lor să aibă loc la temperatura de vaporizare.

— distilarea cu multiplu efect. În acest procedeu vaporii obţinuţi în primul evaporator la o atmosferă sînt folosite ca sursă de căldură pentru evaporarea apei într-un al doilea evaporator la o presiune mai redusă. Deşi din punct de vedere teoretic între temperatura de 100 şi 25°C există 107 trepte succesive şi deci pentru o tonă de aburi consumat s-ar putea obţine 107 t apă, în realitate nu se pot realiza decît maximum 20 de trepte. Numeroasele variante sub care acest procedeu este aplicat diferă prin soluţiile constructive alese toate avînd drept scop să îmbunătăţească coeficientul de transfer de căldură şi să reducă la minim tendinţa de depunere a sărurilor;

— distilarea prin detentă, procedeu în care apa mării este ţinută sub presiune pe toată durata încălzirii, după care evaporarea are loc în camere speciale de detentă. În acest mod se evită depunerea de săruri în spaţiile tubulare şi se valorifică căldura necesară încălzirii apei de la temperatura obişnuită pînă la cea de fierbere prin vaporizarea a încă 15% din cantitatea de apă folosită.

— distilarea cu contact direct integral procedeu ce constă din încălzirea apei de mare prin contact direct cu un ulei cald. Vaporii produşi prin autoevaporare în camerele de detentă sînt condensaţi cu ajutorul unui curent de apă dulce care se încălzeşte. O dată încălzită această apă este folosită la reîncălzirea parţială a uleiului. Utilizarea acestui procedeu cu toate avantajele interesante de transfer termic pe care le prezintă pune încă numeroase probleme în legătură cu lichidul purtător de căldură ca dispersiile, stabilitatea funcţionării în regim continuu etc.

— Cristalizarea sub vid care constă din destinderea bruscă a apei la presiunea de trei tori. Prin această detentă o cantitate de apă de şapte ori mai mare poate cristaliza sub formă de ghiaţă pură. Cristalele formate sînt separate din saramură spălate şi topite cedînd frigoriile, vaporilor de apă comprimaţi în prealabil.

— Cristalizarea cu fluid purtător de căldură intermediar, procedeu ce ridică numeroase probleme în legătură cu obţinerea de cristale omogene şi suficient de mari pentru a fi separate şi spălate. Din cea de a doua grupă de procedee fac parte următoarele procedee principale:

— electrodiaiiza cu membrane selective în care atît catodul, cît şi anodul sînt îmbrăcaţi în membrane semipermeabile la

cationi şi respectiv la anioni aşa încît la trecerea curentului are loc o sărăcire în săruri a acestor compartimente.

— Osmoza inversă în care apa mării este supusă într-o celulă osmotică la o presiune superioară presiunii osmotice a apei care la temperatura ambiantă atinge 25 atmosfere, obligînd moleculele de apă să treacă prin membrană din soluţia salină în apa demineralizată. Performanţele acestui procedeu depind de construcţia membranei. Dacă presiunea de funcţionare creşte, se observă în general o creştere a selectivităţii şi o micşorare a coeficientului de permeabilitate care se explică pe seama unei contracţii a diametrului porilor substratului. Fenomenul invers şi anume atracţia preferenţială a ionilor pe suprafaţa membranei şi permeaţia selectivă a acestora prin membrană sau piezodializa fac obiectul a numeroase cercetări.

În sfîrşit anumite laboratoare cercetează obţinerea unor membrane similare membranelor biologice care permit o separare a sistemului solvent — solvat sub efectul unui gradient de potenţial chimic. În măsura în care astfel de membrane vor fi realizate va fi posibil să se epureze de exemplu un efluent conţinînd produse organice şi săruri minerale prin simpla combustie a impurităţilor organice în site fără să fie necesare presiuni ridicate. Randamentul termodinamic global al unui procedeu de desalinare este egal cu raportul dintre energia reversibilă de desalinare pentru un indice de extracţie de 50% şi energia totală necesară desalinării. Randamentul termodinamic optim, care permite obţinerea apei desalinate la un cost minim este în general cu atît mai mare cu cît instalaţia este mai mare ca urmare a unei utilizări mai bune a suprafeţelor de transfer, a costului specific mai redus a acestora, a unei reduceri de pierderi de căldură, prin folosirea unor compresoare cu randamente mai bune pentru comprimarea vaporilor etc.

În general randamentele termodinamice globale în marile uzini de desalinare prin distilare variază între 6 şi 8%, iar cantitatea de apă produsă pe tonă de abur de joasă presiune este de 8—12 t. Este de menţionat faptul că evaporatoarele cu efect multiplu folosite în industria chimică şi alimentară pentru concentraţia soluţiilor lucrează în instalaţiile de desalinare cu randamente de 2 pînă la 3 ori mai mici datorită faptului că durata de amortizare în instalaţiile de desalinare este de 10—25 ani în timp ce în industria chimică durata de amortizare se stabileşte între 1 şi 5 ani. În cazul instalaţiilor de desalinare cu debite mici sub 1000 m^3/zi, randamentul termodinamic este uneori sub 5%.

În cursul desalinării apei de mare a cărei rezerve sînt practic nelimitate, din motive termodinamice şi tehnologice se evită să se lucreze cu saramuri cu peste 100 g/l săruri întrucît energia reversibilă de demineralizare şi riscurile de formare de cruste cresc pe măsură ce creşte concentraţia soluţiilor. În cazul unor rezerve limitate de ape sălcii concentraţia maximă cu care se poate lucra este condiţionată de considerente economice. În general se consideră că gradul de extracţie maxim depinde de procedeu şi sursă după cum urmează:

— în cazul apei de mare, prin distilare, 50%, prin osmoză inversă sub 20% şi prin electrodializă 50%;

— în cazul apelor sălcii, prin distilare 75%, iar prin osmoză inversă şi electrodializă peste 75%.

Pentru estimarea costului unei instalaţii de desalinare, trebuie luate în considerare atît instalaţiile de transfer — schimbătoarele de căldură în cazul distilării sau costul membranelor în cazul transferului de masă, precum şi instalaţiile auxiliare. În costul suprafeţelor de transfer trebuie luaţi în considerare trei factori:

— rezistenţa de transfer;

— costul specific;

— durata de utilizare.

Rezistenţa de transfer definită ca suprafaţa necesară pentru obţinerea unui metru cub de apă desalinată pe zi variază în cazul apei de mare de la 12 m^2/m^3/zi în cazul electrodializei respectiv 6 m^2 membrane anionice şi 6 m^2 membrane cationice la 5 m^2/m^3/zi în cazul osmozelor inverse, şi la 2 m^2/m^3/zi în cazul distilării. În cazul apelor sălcii cu o concentraţie medie de 3,5 g/l, rezistenţa de transfer a schimbătoarelor de căldură nu variază întrucît proprietăţile termice ale soluţiilor sînt practic aceleaşi. În electrodializă, suprafaţa necesară producţiei unui metru cub de apă pe zi este invers proporţională cu salinitatea apei ce este supusă desalinării. În cazul osmozei inverse suprafeţele specifice sînt de ordinul a 1,5 m^2/m^3 şi zi în cazul membranelor de acetat de celuloză. În ceea ce priveşte costul investiţiei, în cazul procedeelor prin distilare materialele folosite impun costuri ridicate. În general se folosesc aliaje de cupru costisitoare. Aliajele de titan, şi mai costisitoare ar putea să devină economice întrucît distilarea s-ar putea conduce în condiţii mai avantajoase la temperaturi de peste 180°C. Folosirea acestei temperaturi implică însă şi punerea la punct a unei metode economice de prevenirea formării crustelor. Aliajele de aluminiu de asemenea încercate au întrebuinţări limitate. În cazul membranelor de electrodializă preţurile sînt variate, pe piaţa vest-europeană, ele fiind în medie apreciate la 200 franci francezi/m^2 pentru suprafeţe de pînă la 1000 m^2 şi de 150 franci/m^2 pentru suprafeţe de peste 1000 m^2. În ceea ce priveşte durata de utilizare a suprafeţelor de transfer dacă în cazul suprafeţelor de transfer termic aceasta este echivalentă cu durata de amortizare a instalaţiei, în cazul procedeelor cu membrană 10—30% din costul apei desalinate îl reprezintă cheltuielile legate de înlocuirea membranelor. Pe măsură ce se vor fabrica membrane cu o durată de funcţionare de cîţiva ani, preţul de cost al apei desalinate va scade sensibil. Pe baza unor numeroase analize economice a investiţiilor necesare realizării şi punerii în funcţiune a instalaţiilor de desalinare s-a ajuns la concluzia că pentru un procedeu dat, costul unei instalaţii (P) variază în funcţie de capacitatea de producţie de apă desalinată C după o funcţie putere de tipul $P = K.C^n$ în care pentru procedeul prin distilare $n = 0{,}75$ pentru capacităţi între 100 şi 10 000 m^3/zi, $n = 0{,}90$ pentru capacităţi între 10 000 şi 100 000 m^3/zi şi $n = 0{,}6$ pentru instalaţii foarte mici sau pentru procedeul de cristalizare. Pentru a se obţine rezultate comparabile s-a considerat în calcul că s-a folosit o apă de mare standard cu 35 g/l săruri conform ASTM şi o apă sălcie cu 3,5 g/l, care nu conţine ioni de Ba, fier sau mangan. În aceste condiţii costul metrului cub de apă desalinată provenită din apa mării scade de la 14,7 franci pe metru cub pentru o instalaţie de 10 m^3/zi la 6,3 franci pentru o instalaţie de 100 m^3/zi şi respectiv la 4,4 franci pe metru cub pentru o instalaţie de 1000 m^3/zi. În cazul unei instalaţii de 10 000 m^3/zi, costul apei scade la 1,9 franci/m^3, iar în cazul unei instalaţii de 100 000 m^3/zi, costul apei scade la 1,4 franci/m^3. Randamentul termodinamic al acestei instalaţii creşte de la 3—5% în cazul instalaţiilor dintre 10 şi 100 m^3/zi la 7—8% pentru instalaţiile cu capacităţi între 10 000 şi 100 000 m^3/zi. În cadrul acestor trepte de capacităţi de producţie, costul energiei scade de la 3,0 franci/m^3 în cazul celei mai mici instalaţii la 0,6 franci în cazul celei mai mari. Este interesant de semnalat faptul că în cazul apelor sălcii costul apei desalinate prin distilare pentru acelaşi şir de capacităţi ca şi în cazul desalinării apei marine este acelaşi pentru o aceeaşi capacitate. Nu aceeaşi concluzie se poate trage în cazul folosirii procedeului de osmoză inversă sau de electrodializă. În cazul folosirii ca procedeu de desalinare a osmozei inverse, iar ca materie primă apa de mare, costul unui metru cub de apă desalinată scade de la 17,9 franci pentru o instalaţie de 10 m^3/zi la 10,1 franci pentru o instalaţie de 100 m^3/zi. În cazul desalinării apelor sălcii costul unui metru cub de apă desalinată scade de la 9,4 franci pentru o instalaţie de 10 m^3 la 3,9 franci pentru o instalaţie de 100 m^3/zi, 2,4 franci pentru o instalaţie de 1000 m^3/zi şi, respectiv, 1,6 franci pentru o instalaţie de 10 000 m^3/zi. În cazul folosirii electrodializei ca procedeu şi a apei de mare ca materie primă costul unui metru cub de apă desalinată scade de la 22,3 franci pentru o instalaţie de 10 m^3/zi la 16,6 franci pentru o instalaţie de 100 m^3/zi, în timp ce folosind acelaşi procedeu la desalinarea apelor sălcii costul unui metru cub de apă scade de la 6,6 franci pentru o instalaţie de 10 m^3/zi la 3 franci pentru o instalaţie de 100 m^3/zi şi la 2,1 pentru o instalaţie de 1000 m^3/zi. În cazul instalaţiilor de 10 000 m^3/zi, costul unui metru cub de apă desalinată scade la 1,2 franci. Din compararea acestor date care indică de fapt nivele de preţuri şi nu preţuri efective se desprinde concluzia că în prezent în cazul desalinării apei de mare, procesul de distilare este pe departe mai economic decît celelalte procedee utilizate. În cazul desalinării apelor sălcii procedeul prin distilare apare a fi cel mai scump la capacităţile egale în comparaţie cu cel prin osmoză inversă sau prin electrodializă, cel mai ieftin procedeu apărînd a fi cel prin electrodializă la toate capacităţile. Prin procedeul de distilare salinitatea apei rezultate este de sub 50 p.p.m., iar prin utilizarea unor antispumanţi şi a unor coagulanţi potriviţi salinitatea reziduală să fie încă şi mai redusă, în timp ce conţinutul în săruri a apei potabile variază de la o ţară la alta între 250 şi 500 p.p.m. şi în unele ţări chiar la 1000 p.p.m. Pornind de la aceste cantităţi este posibilă pentru ieftinirea apei potabile amestecarea apei

desalinate rezultată prin distilarea apei de mare cu apă sălcie existentă în zonele de consum şi ieftină de obţinut. În acest sens, este perfect posibilă amestecarea apei distilate a unei instalaţii de 10 000 m^3/zi cu 2 500 m^3/zi conţinînd 2 000 p.p.m pentru a obţine 12 500 m^3/zi apă potabilă cu o salinitate de sub 500 p.p.m.

În procedeul de osmoză inversă tehnologia actuală nu permite pornind de la apa de mare cu o salinitate de 35 g/l să se obţină o apă cu o salinitate de sub 1000 p.p.m. Dacă normele locale impun apei potabile o salinitate de sub 500 p.p.m. este necesară construirea a două trepte de mineralizare care face ca atît investiţia specifică, cît şi preţul apei să crească cu 40%. În ceea ce priveşte desalinarea apelor sălcii, în cazul unor instalaţii de capacităţi mari de peste 1 000 m^3/zi, se mai naşte o problemă suplimentară şi anume eliminarea soluţiilor concentrate care fie că se introduc în sol la adîncimi mari sub pînzele de apă sălcii, fie că se introduc în bazine etanşe cu evaporare totală care necesită o suprafaţă de 0,2—1 m^2 pe m^3 de apă de evaporat anual. În ceea ce priveşte procedeul de electrodializă saliniaţie apei rezultate variază între 300 şi 600 p.p.m. Salinităţi sub 300 p.p.m. sînt greu de obţinut datorită fenomenelor de difuziune prin membrane şi a fenomenelor de polarizare şi de rezistivitate ridicată a soluţiilor de concentraţii reduse. Datorită faptului că membranele actuale pentru osmoză sau electrodializă sînt mai selective faţă de ionii bivalenţi decît faţă de ionii monovalenţi, raportul sodiu/calciu a apei desalinate prin aceste procedee este superior celui uzual, fapt ce poate să limiteze utilizarea acestor ape la irigarea unor culturi agricole. Instalaţiile de distilare fiind cele mai răspîndite, la acestea s-au putut determina cheltuielile pe m^3 de apă desalinată în funcţie de capacitatea instalaţiilor. Astfel pentru capacităţi între 100 000 şi 100 000 m^3 apă distilată pe zi, costul amortizării variază între 0,5 şi 0,4 franci/m^3, costul energiei este de 0,3 franci/m^3, cheltuielile de exploatare între 0,40 şi 0,20 franci/m^2, iar costul metrului cub de apă în condiţii optime de exploatare între 1,24 şi 0,9 franci. În general se apreciază că costurile sînt mari, întrucît majoritatea instalaţiilor au un caracter de prototip, iar calculele de bază dispun probabil de coeficienţi de siguranţă mari. Din analiza datelor publicate în ultimii ani se desprind următoarele concluzii:

Alegerea procedeului cel mai economic depinde de condiţiile de calitate impuse apei şi de preţurile locale pentru combustibil şi energie electrică care diferă în limite foarte largi de la un loc la altul. Pentru desalinarea apei de mare procedeul prin distilare apare net cel mai avantajos pentru instalaţii cu capacităţi de peste 100 m^3/zi. Prin amestecarea apei distilate cu ape sălcii uşor de găsit în pînzele freatice din apropierea coastei preţul de cost al apei potabile poate fi scăzut în continuare. Pentru puncte de consum foarte mici procedeul de osmoză inversă are perspective de a se impune datorită simplicităţii de exploatare cu condiţia asigurării unor servicii organizate de înlocuire a membranelor. În ceea ce priveşte desalinarea apelor sălcii se pare că electrodializa este procedeul cel mai indicat. Datorită însă faptului că membranele permit trecerea unor anumiţi ioni ca fierul alegerea procedeului cel mai indicat între osmoza inversă şi electrodializă depinde de compatibilităţile dintre membrană şi săruri sau alte impurităţi existente în apa sălcie. În ceea ce priveşte procedeele de cristalizare sau prin distilare ca fluid purtător de căldură deşi rezultatele obţinute pînă acum nu permit industrializarea lor în condiţii economice există premise care duc la necesitatea continuării cercetărilor pentru a obţine în instalaţii de mare capacitate apa desalinată la un preţ de cost inferior celui rezultat prin distilare. O serie de specialişti din S.U.A. apreciază că prin perfecţionările tehnologice se ce vor aduce tehnologiilor existente şi prin creşterea continuă a capacităţilor instalaţiilor şi a numărului acestora, preţul de cost al unui metru cub de apă desalinată va scade în preţuri constante 1970 de la 1,16 franci la 0,29 franci pentru procedeul prin distilare. Problema apei desalinate se va pune în deceniile următoare cu o acuitate şi mai mare nu numai în zonele aride ci şi în unele zone industrializate care în dezvoltarea inerentă factorului timp vor solicita cantităţi din ce în ce mai mari de apă potabilă şi tehnologică pe care sursele actuale nu vor mai fi în stare să le satisfacă.

Asigurarea cu materii prime a industriei chimice în perspectivă constituie o problemă de importanţă deosebită pe plan mondial cu atît mai mult cu cît industria chimică de azi, şi mai ales cea de mîine face apel la o bază comună de materii prime cu cea energetică şi anume hidrocarburile, într-o perioadă în care consumul de energie creşte pe plan mondial într-un ritm susţinut într-un raport mai mare decît cel al descoperirii unor zăcăminte noi de materii prime.

Dacă ultimul sfert de veac, în care omenirea a făcut un salt uriaş atît în domeniul social-economic cît şi cultural este caracterizat de o serie de oameni de ştiinţă prin denumirea de „know-how" sintetizînd prin această expresie ideia că actuala revoluţie tehnico-ştiinţifică mondială s-a axat pe principiul că întreaga activitate tehnico-ştiinţifică a adus omenirii noi cunoştinţe de valorificare a materiilor prime la o treaptă superioară, respectiv noi tehnologii, ultimul sfert de veac este apreciat a fi axat pe problema „know-where", adică pe problema găsirii unor noi resurse de materii prime care prin prelucrare să satisfacă necesităţile mereu crescînde de bunuri materiale ale omenirii. Chimia este chemată în acest context să joace un rol tot mai mare prin rezolvarea problemelor ce i se vor pune şi anume prin aceea că va ajunge practic să facă aşa cum au afirmat în mod generalizat unii oameni de ştiinţă, orice din orice. În mod inerent, grija pentru asigurarea cu materii prime are o importanţă proporţională cu gradul de industrializare a fiecărei ţări în parte şi, respectiv cu consumul actual şi de perspectivă al materiilor prime din fiecare ţară. Acesta este motivul pentru care ţările dezvoltate au efectuat ample studii de prognoză pe această temă şi au tras chiar şi unele semnale de alarmă privind o viitoare criză energetică şi petrochimică. Un exemplu în acest sens îl constituie lucrările recent publicate în S.U.A. şi concluziile ce se desprind în legătură cu industria petrochimică pe baza unor studii de prognoză elaborate de Consiliul Naţional al Petrolului (N P C) pentru perioada 1971—1985. Consumul total de energie al acestei ţări se prevede a creşte în această perioadă cu un indice anual de 4,2% fapt ce va duce la o dublare a consumului în 1985 în comparaţie cu anul 1970. Dacă în prezent 87,6% din consumul de energie al S.U.A. este realizat pe baza unor materii prime proprii, în anul 1985 se intrevede că pe baza de resurse proprii nu se va mai putea asigura mai mult de 70,3% din necesarul energetic. Dintre materiile prime de bază pentru obţinerea energiei, ţiţeiul se află în situaţia cea mai grea. În anul 1970 din consumul total de ţiţei al S.U.A. pentru toate scopurile, 22% a fost asigurat din import. Pentru anii care urmează ponderea importului în consumul total de ţiţei al acestei ţări se prevede a creşte la 41%, în 1975, 49% în 1980 şi 56% în 1985. În prezent S.U.A. importă majoritatea ţiţeiului din Orientul Mijlociu care deţine circa 69% din resursele de petrol ale lumii capitaliste. Volumul total al producţiei de ţiţei din S.U.A. din anul 1971 a atins 3,26 miliarde barile faţă de 28,46 miliarde barile, rezerve certe şi faţă de 96,59 miliarde barile extrase în S.U.A. de-a lungul întregii sale existenţe. Rezervele posibile sînt estimate la 340 miliarde barile. Din aceste cifre rezultă că S.U.A. exploatează anual peste o optime din rezervele certe şi a suta parte din resursele posibile, dacă consumul s-ar menţine constant la nivelul anului 1971. Dacă însă consumul de ţiţei va creşte anual ca un indice constant de 4,2%, întreaga rezervă posibilă va fi consumată în mai puţin de 40 de ani. Într-o situaţie similară se află şi gazele naturale. Consumul din anul 1970 reprezintă a 55-a parte din volumul zăcămintelor existente. La un indice de creştere al consumului estimat la 7% pe an, zăcămintele existente vor fi epuizate pînă în anul 1990. Există şi păreri mai optimiste care susţin că noi zăcăminte vor fi descoperite în deceniile care urmează.

Oricum se prevede un import masiv de gaze naturale lichefiate care la nivelul anului 1985, va reprezenta 26% din volumul producţiei proprii. Unii experţi preconizează chiar ideea importării de metanol datorită uşurinţei de transport. Oricum balanţa energetică şi de materii petrochimice a S.U.A. nu se încheie, cu toate importurile preconizate. Va fi necesar să se recurgă în măsură tot mai mare la valorificarea cărbunilor atît în scopuri energetice, cît şi ca materie primă pentru chimizare prin hidrogenarea acestora, lucrările în acest domeniu fiind îndeajuns de avansate. Lucrările de prognoză menţionate nu exclud deloc probabilitatea folosirii energiei nucleare ca sursă energetică principală la sfîrşitul acestui secol. Problema industriei petrochimice respectiv a asigurării cu materii prime rămîne însă deschisă. În anul 1971 în S U A s-au produs circa 8 mil. t de etilenă din care 80% au fost obţinute prin piroliza etanului şi a propanului, izolate în cea mai mare parte din gaze naturale. La nivelul anului 1980 se prevede o producţie de etilenă de 16—18 mil. t. Creşterea costului şi

depozitării gazului natural importat duce însă la concluzia că noile capacităţi de producţie a etilenei nu se mai pot orienta în aceeaşi măsură pe etan-propan, aceste materii prime prevăzîndu-se că vor asigura numai 50% din producţia de etilenă.
Trebuie menţionat faptul că în afară de etilenă şi alte produse vor fi afectate de această situaţie, din această grupă făcînd parte amoniacul, metanolul şi parţial negrul de fum şi acetilena. La această conjunctură mai trebuie adăugată şi tendinţa de scumpire a ţiţeiului a cărui preţ este determinat în mare măsură de ţările orientului mijlociu. Din aceleaşi studii de prognoză rezultă că în următorul deceniu preţul combustibililor lichizi se va dubla. În această situaţie problema amplasării noilor instalaţii petrochimice ia aspecte noi. Unul din directorii companiei Kellog a afirmat recent că viitoarele instalaţii de amoniac se vor construi numai în ţările care vor dispune de zăcăminte de gaze naturale. În condiţiile S.U.A. se prevede că dacă tona de amoniac se poate realiza astăzi cu 30 dolari pornind de la un preţ al gazelor naturale de 25 cenţi pe mil. de B T U, peste zece ani cînd preţul gazelor naturale va spori la 70 cenţi/mil. de B T U, preţul tonei de amoniac va creşte la 45 dolari. Trecerea fabricaţiei amoniacului şi a metanolului pe benzine este posibilă dar investiţiile pentru faza de conversie sînt mai mari cu 20%. În ceea ce priveşte etilena, producătorii nord-americani vor fi nevoiţi să facă un apel la fracţiuni lichide din ce în ce mai grele, ceea ce va putea duce la situaţia ca produsele finite rezultate să nu mai fie competitive pe piaţa mondială. Un alt factor ce prezintă importanţă în evoluţia preţurilor produselor chimice în viitorul deceniu îl constituie preţul energiei electrice. Toate studiile efectuate pe această temă duc la concluzia că preţul kWh va spori în viitor. În mod corespunzător va spori şi preţul aburului. Aceste sporuri vor duce la o creştere a preţului clorurii de vinil, a clorului, a sodei, a aluminiului, a oxigenului şi a altor produse consumatoare de energie. Aceste concluzii au determinat pe marile companii să iniţieze ample cercetări axate pe reducerea consumului de utilităţi în industria chimică. În acest sens companiile Dow şi Du Pont au iniţiat un program de cercetări menit să reducă consumul de energie cu 7—15%. De asemenea s-au luat măsuri corespunzătoare în proiectarea noilor instalaţii realizîndu-se deja unele rezultate pozitive, atît în fluxul de fabricaţie, cît şi în valorificarea mai bună a căldurilor reziduale prin îmbunătăţirea randamentului schimbătoarelor de căldură, prin înlocuirea turbinelor cu aburi cu turbine reactoare, prin reproiectarea anozilor de titan pentru electroliza saramurii, în activitatea de proiectare avînd loc în prezent o adevărată revoluţie în conceperea proceselor şi a utilajelor.
Toate eforturile din acest compartiment nu se depun numai în S.U.A. Atît Japonia, cît şi celelalte ţări capitaliste industrializate au aceleaşi probleme de rezolvat aşa încît folosirea unor noi procedee care să reducă consumul de energie constituie o preocupare generală a firmelor de Engineering întrucît pe această cale se încearcă menţinerea pe cît posibil a nivelului actual al preţurilor produselor chimice cu toate că preţul surselor de energie va spori.

* * *

În prima jumătate a anului 1972, producţia chimică a Uniunii Sovietice a crescut cu 10%, faţă de aceeaşi perioadă a anului 1971. Producţia de îngrăşăminte minerale a crescut cu 2,4 mil. t, ajungînd la 32,4 mil. t, cea de acid sulfuric cu 490 000 t la 6,71 mil. t, iar fibrele chimice cu 33 000 t, totalizînd astfel 363 000 t.
Producţia de sodă calcinată a crescut cu 7%, ajungînd la 1,9 mil. t, soda caustică cu 2%, atingînd 944 000 t, iar materialele plastice şi răşinile sintetice cu 74 000 t, ajungînd la 990 000 t. Producţia de detergenţi s-a mărit cu 8% devenind 268 000 t.

★

De curînd, la Varşovia, a fost semnat un contract între Techmaşimport şi Polimex-Cekop privind construirea în Uniunea Sovietică a unei fabrici de acid sulfuric.
Instalaţia, cu o capacitate de 360 000 t/an, va folosi piritele ca materie primă, fiind cea de-a noua fabrică de acest fel livrată de Polonia.

★

În Belgia, la Tessenderloo, a intrat în funcţiune fabrica de clorură de vinil monomer, construită de Societatea Badger, folosind o tehnologie pusă la punct de firma Hoechst şi B. F. Goodrich.
Etilena necesară în proces este adusă prin conductă de la fabrica din Limburg, unde se produce în cantitate de 450 000 t/an.

★

În Republica Democrată Germană, o serie de institute de cercetări şi întreprinderi au dezvoltat, împreună cu Camera de tehnică, un nou lubrifiant pentru presiuni înalte, care poartă denumirea „Hypranol 50". Cu ajutorul acestui lubrifiant se va reduce uzura sapelor de foraj în mine şi la foraje geologice.

★

În Grecia a fost aprobată de curînd construirea a două rafinării. Prima amplasată la Pachi, în apropierea Atenei, va avea o capacitate iniţială de 3 mil. t/an, urmînd să crească apoi la 6 mil. Investiţiile sînt apreciate la 76 mil. dolari şi urmează a fi gata în ianuarie 1975.
A doua rafinărie, cea de la Eleusis, urmează să se extindă în prima etapă la 2,5 mil. t/an, iar apoi la 3,5 mil. t/an. Investiţiile se ridică la 45 mil. dolari. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1974.

★

În Japonia, în cadrul Complexului de la Nobeoka, prefectura Miyazaki, Societatea Asahi Chemical Industry construieşte o instalaţie-pilot de 4 400 t/an pentru producerea clorului şi a sodei caustice după un procedeu nou. Costul acestei instalaţii se ridică la 1,75 mil. dolari, ce au fost alocaţi de guvern. Construcţia urma să fie gata în septembrie anul trecut. Noul procedeu se bazează pe electroliza clorurii de sodiu, utilizînd o membrană schimbătoare de ioni.
Se menţionează faptul că acest procedeu este superior procedeului clasic cu diafragmă şi că se obţine clor foarte pur, în comparaţie cu celelalte metode de fabricaţie.

★

În Turcia, în cadrul Complexului petrochimic de la Yarimka, lîngă Izmir, Societăţile Humphreys şi Glasgow construiesc o instalaţie pentru obţinerea hidrogenului din produse petroliere, după procedeul I.C.I. cu o capacitate de 70 000 m^3/zi.
Intrarea în producţie va avea loc în anul 1973. Hidrogenul va fi utilizat la fabricarea caprolactamei într-o fabrică de 25 000 t/an, construită de Ube şi urmează a fi gata în anul 1974.

★

În Brazilia, la Santo Andre, lîngă Sao Paulo, a intrat în producţie fabrica de polietilenă de densitate joasă cu o capacitate de 60 000 t/an construită de firma olandeză Lummus. Etilena — materie primă — este adusă prin conductă de la fabrica Capuava, Sao Paulo.

★

În luna august a acestui an, Mitsubishi Petrochemical a terminat construirea la Yokkaichi a noii fabrici de ciclododecatrien-ciclododecan, cu o capacitate anuală de 3 600 t. Noul procedeu este folosit pentru a produce ciclododecatrien direct din fracţiunea C_4, prima treaptă în sinteza lauril-lactamei. Butadiena este trimerizată selectiv cu ajutorul unui catalizator de tip Ziegler modificat în 1,5,9-ciclododecatrienă. Apoi, aceasta este hidrogenată la ciclododecan, a doua treaptă în fabricarea lauril-lactamei.
Avantajul noului proces îl constituie costul materiei prime, mai mic cu circa 1/3 decît al butadienei pure.
Costurile de fabricaţie sînt cu 30% mai mici decît în cazul metodelor existente.
Investiţia noii instalaţii este de 1,2 mil. dolari.

★

În Statele Unite, în estul Pennsilvaniei, Societatea Stone and Webster construieşte o instalaţie pentru gazeificarea produselor nafta.
Fabrica va aplica procedeul BASF-Lurgi Gasynthan şi va produce zilnic 3,5 mil. m^3 gaz sintetic. În procedeul Lurgi se foloseşte un catalizator descoperit în colaborare cu BASF, ce permite obţinerea unui gaz sintetic foarte asemănător cu gazul natural.
Această metodă de producere a gazului natural de sinteză este aplicată în mai mult de 25 de fabrici existente în funcţiune.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Dusseldorf-Holthausen, firma Uhde construieşte o fabrică pentru obţinerea alcoolilor graşi, ce urmează să intre în producţie la sfîrşitul anului 1973. Instalaţia va lucra după tehnologia Henkel.

★

În Uniunea Sovietică, la Volgiski, se construieşte, în colaborare cu firme specializate din Japonia, o fabrică de fibre sintetice evaluată la 12,5 mil. dolari. Darea în funcţiune va avea loc la jumătatea anului 1974.

★

În Spania, în cadrul complexului de la Huelva, se montează o fabrică de acid fosforic cu o capacitate anuală de 100 000 t P_2O_5. Aceasta se realizează în colaborare cu Coppée-Rust care răspunde de proiectare, inginerie, livrare de echipament şi darea în producţie.
Fabrica va lucra după procedeul Prayon de obţinere a acidului fosforic de cale umedă, folosind ca materie primă roca fosfatică de Maroc sau Florida.
Acidul fosforic se va utiliza la fabricarea fosfatului mono- sau diamoniacal, ce se realizează în cadrul acestui complex.
Intrarea în funcţiune va avea loc la sfîrşitul anului 1973.
Investiţiile, în care sînt incluse: măcinarea rocii fosfatice, fabrica de acid sulfuric, de acid fosforic şi depozitele, se ridică la 6 mil. dolari.

★

În Polonia, la Gorzox, se construieşte, pe baza unui contract cu firma Zimmer, o fabrică de nylon 6 cu o capacitate anuală de 5 000 t. Instalaţia, care face parte din complexul de la Stilon, va fi dată în producţie în anul 1975. Tehnologia şi know-how-ul vor fi puse la dispoziţie de Zimmer şi Union Carbide Canada.

★

Mitsui Petrochemical a hotărît construirea în Japonia, la Iwakumi — Ohtake, a unei noi unităţi de acid tereftalic, cu o capacitate anuală de 80 000 t.
Darea în funcţiune va avea loc în anul 1974.

★

Firma „Maroc Chimie S.A." a mărit în ultimul an producţia de îngrăşăminte. S-au produs 384 000 t acid sulfuric (+56%), 113 000 t acid fosforic (+47%), 204 000 t superfosfat triplu (+62%), 50 000 t superfosfat amonizat (+50%) şi 43 000 t fosfat diamoniacal (+16%). În timp ce acizii şi superfosfatul amonizat s-au consumat aproape în întregime în ţară, majoritatea producţiei de superfosfat triplu şi fosfat diamoniacal a fost exportată. Agricultura marocană a consumat doar 9 000 t superfosfat triplu şi 410 t fosfat diamoniacal. S-a planificat extinderea producţiei de acid fosforic şi fosfat monoamoniacal. Este prevăzută şi construcţia unei instalaţii de îngrăşăminte NPK cu o capacitate de 330 000 t/an, care va intra în funcţiune în anul 1974. Instalaţia se va construi astfel încît, în locul unei părţi de îngrăşămînt triplu, să se poată produce anual 133 000 t îngrăşămînt PK.

★

La Combinatul „Otto Grotewohl" din Böhlen, în urma lucrărilor de modernizare, se pot prelucra în prezent 2 mil. t ţiţei/an, de trei ori mai mult ca pînă acum. Combinatul produce uleiuri combustibile, carburanţi Diesel pentru nave, locomotive şi camioane, precum şi benzină brută.
În acest combinat s-au folosit pentru prima dată instalaţii sovietice pentru desalinizare, care sînt superioare celor folosite pînă acum.
Benzina brută se prelucrează mai departe la carburant de gazeificare. Pe de altă parte, se va folosi şi ca materie primă pentru producţia de etilenă, care va fi pornită peste circa 2 ani şi jumătate.

★

Pentru prima dată se produc în Spania stiren şi oxid de propilenă. Instalaţia de la Puertollano are o capacitate de 80 000 t/an stiren şi 32 000 t/an oxid de propilenă şi va putea acoperi necesarul Spaniei. O parte din oxidul de propilenă va fi prelucrată mai departe la propilenglicol la o capacitate de 13 000 t/an.

★

La Peppenheim (Bavaria) a intrat în funcţiune un nou combinat de piese fasonate. Se vor produce piese fasonate după o serie de procedee, punîndu-se accent pe piese mai mari de precizie înaltă. Cu ajutorul maşinilor moderne automate de turnat prin injecţie, se pot obţine piese de la cîteva grame pînă la 12 kg greutate. Prin procedeul de turnare a spumei, se obţin piese fasonate de la 1,5 pînă la 40 kg, pe cînd în instalaţiile de turnare rotative se produc corpuri goale (cu cavitate) de 5 pînă la 2 500 l. Din polistiren spumat se obţin piese pentru mobile cu o greutate de pînă la 16 kg. O noutate în domeniul turnării de precizie prin injecţie este o carcasă pentru pompe din ABS, o carcasă pentru un calculator de birou care constă din patru părţi componente, toate patru obţinute din ABS prin injecţie, cît şi corpul unei bobine din acelaşi material. Noua uzină prelucrează piesele obţinute în secţii de lăcuire, imprimare, ştanţare, sudare cu ultrasunete şi montare. Se merge pe linia producţiei de piese finite.
În domeniul pieselor fasonate firma are 720 de angajaţi, dintre care 200 la Poppenheim; pînă la sfîrşitul anului 1972 aici vor lucra 350 de oameni.

★

A intrat în funcţiune o fabrică de fibre sintetice cu o capacitate de 5 500 t/an fibre stapel şi fibre fără fire din poliesteri. Astfel, Brazilia dispune acum de o capacitate de 18 700 t/an fibre şi fire. Noua fabrică este înzestrată cu instalaţii de polimerizare şi de tors, dar este obligată, deocamdată, să importe materia primă din Europa, Japonia şi S.U.A. Mai tîrziu acest inconvenient va fi înlăturat, deoarece în această ţară se construieşte în momentul de faţă o instalaţie care va furniza materiile prime necesare.
Deocamdată se produc fibre şi fire sintetice doar pentru nevoile interne.

★

Firma „Zupa" din Iugoslavia a fost însărcinată de către „Hoechst" cu ambalarea şi comercializarea antibioticului pentru nutreţ „Flavomycin". În mai 1972, în Iugoslavia a început publicitatea pentru acest produs, care este primul din această ţară, care nu se bazează pe un antibiotic universal, ci a fost dezvoltat special pentru a fi adăugat în nutreţuri.
Conlucrarea firmei „Zupa" cu „Hoechst durează de mai mult timp. În cadrul acestei cooperări, Zupa produce şi comercializează, printre altele, şi ierbicidul „Afalon".

★

În Franţa, consumul de detergenţi pentru uz casnic a crescut în 1971 cu 10%, ajungînd la 672 000 t. Dintre acestea, 77% au fost produse sub formă de pulbere şi 23% produse lichide. Cantitatea exportată a scăzut de la 4,2 la 4,3% din cantitatea vîndută în ţară. Importul a crescut însă cu 8%.

★

În Olanda, în momentul de faţă, există tendinţe de scădere a producţiei şi consumului de detergenţi cu fosfaţi. În cazul acordului industrial, dozările de fosfaţi ale detergenţilor vor fi incluşi într-o hotărîre guvernamentală.

★

La Veracruz, în Mexic, se construieşte o instalaţie de metionină cu o capacitate de 2 500 t/an, care este în întregime importată din Japonia. Deoarece piaţa mexicană poate prelua doar 1 000 t/an, grosul producţiei va fi exportat
Costul construcţiei instalaţiei se ridică la 2 mil. dolari.

★

În ultimul timp „Sandoz A. G." — Basel, din Elveţia, a dezvoltat noi pigmenţi pe bază de ftalocianină de cupru: albastru de sandozin, BNK, verde de sandozin 8 GLS şi verde de sandozin 3 GLS. Cu aceste produse a crescut mult sortimentul pentru industria lacurilor şi vopselelor. Pigmenţii se pot utiliza în lacuri, vopsele de ulei, vopsele pentru poligrafie. Au fost aduse pe piaţă, sub aceeaşi denumire comercială, şi trei pigmenţi cu o capacitate de colorare foarte mare pentru industria materialelor plastice. Domeniul de utilizare: coloranţi şi elemente de nuanţare în PVC moale şi dur, poliolefine, în polistiren şi copolimerii lui, cît şi în celelalte materiale plastice obişnuite.

De asemenea, s-a completat sortimentul de Savinyl prin noul colorant Savinylrosa 6 BLS. Acest colorant are o capacitate de colorare foarte mare şi o nuanţă curată albăstruie. Fiind foarte uşor solubil, Savinylrosa 6 BLS poate fi folosit cu succes pentru cerneluri de tipar, cu care se pot obţine nuanţe de roz foarte curate, cu tentă albastră, pe folii de aluminiu, celofan şi hîrtie opalină.

Special pentru industria hîrtiei, s-au adus pe piaţă albastru de cartasol 3 RF lichid şi albastru de cartasol 3 RF granulat, galben de cartasol B-5 GL granulat, cartafen B lichid.

★

La Duseldorf, Republica Federală a Germaniei, s-a terminat dezvoltarea fabricii de dimetiltereftalat, a cărei capacitate a crescut la 220 000 t/an.

Mărirea capacităţii a fost impusă de cererea din ce în ce mai mare pe piaţa internă şi externă.

★

În Statele Unite, s-a dezvoltat un catalizator pentru purificarea gazelor de eşapament, care va garanta valorile-limită prescrise pentru anul 1976 pentru oxizii de azot, hidrocarburi şi oxid de carbon în aceste gaze şi chiar va reduce aceste conţinuturi cu 50% faţă de cele admise.

Conform prescripţiilor, autovehiculelor construite în anul 1976 le este permis să elimine maximum 0,4 g oxizi de azot, 0,41 g hidrocarburi nearse şi 3,4 g oxid de carbon/milă parcursă. Sistemul de purificare a gazelor trebuie să garanteze o funcţionare în condiţiile menţionate pentru 50 000 mile.

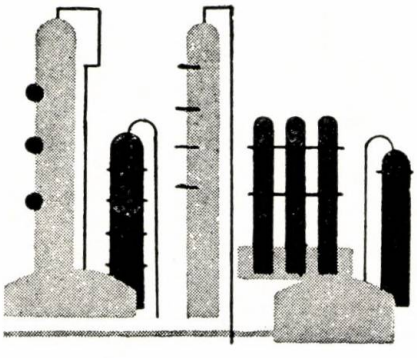
Noul catalizator a fost testat cu un carburant lipsit de plumb, împreună cu un accelerator de oxidare. Catalizatorul îndepărtează oxizii de azot împreună cu o parte din hidrocarburile nearse şi o parte din oxidul de carbon din gaze. Acceleratorul de oxidare îndepărtează restul de hidrocarburi şi oxid de carbon.

Catalizatorul constă dintr-un aliaj de nichel ce poate fi produs în serie. Catalizatorul nu reduce performanţele vehiculului şi nici nu duce la o creştere considerabilă a consumului de carburant. Deocamdată se testează eficienţa sistemului pentru 50 000 mile.

★

Kellog Company, Houston, a fost desemnată antreprenor general revenindu-i proiectarea, procurarea echipamentului şi construcţia primului complex petrochimic cu profil neagricol al Republicii Sud-Coreene. Unitatea cheie a instalaţiei de cracare, realizate pe platforma rafinăriei Ulsan a societăţii Korea Oil Corporation, este o instalaţie de etilenă de 100 000 t/an, cu posibilitatea extinderii în viitor la 150 000 t/an. Pe lîngă unitatea cheie pentru producerea etilenei, complexul mai cuprinde: o instalaţie de extracţie a butadienei cu o capacitate nominală de 20 000 t/an butadienă şi aproximativ aceeaşi cantitate de butilene; o instalaţie de dezalchilare a toluenului, capabilă să furnizeze 37 000 t/an benzen; o instalaţie de ciclohexan cu o capacitate de circa 360 000 t/an; o instalaţie de hidrotratare a benzinei de cracare cu o capacitate de 100 000 t/an.

Noul complex va asigura materia primă pentru instalaţiile de polietilenă, clorură de vinil, acrilonitril, polipropilenă, cauciuc sintetic şi nylon.



CHIMIE FIZICĂ • CINETICĂ • CATALIZĂ

Metode cromatografice de gaz pen'ru studierea adsorbției pe suprafața fază lichidă-adsorbant solid. S-au studiat metode cromatografice de gaz pentru determinarea izotermelor parțiale pe un sorbent real polifazic și, în general, a izotermelor de adsorbție pe suprafața fază lichidă staționară — adsorbent solid.
Caracteristicile proceselor de adsorbție pot fi găsite direct din dependența mărimii coeficientului de retenție de concentrația produsului cromatografiat în gazul purtător.
S-au determinat izotermele și au fost măsurate caracteristicile adsorbției p- și m-xilenilor pe suprafața: sebaceat de diizoctil — derivați dimetil — dioctadecil aminici ai vermiculitei, precum și pe suprafața neacoperită a vermiculitei sintetice (industriale).

Berezkin, V. G., Gavricev, V. S. și Zorina, G. P., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 9, sept. 1972, p. 1975–1981.

Amestecul para-și orto-diclorbenzen pentru testarea coloanelor de distilare. Amestecul celor doi izomeri, para- și orto-diclorbenzen este foarte adecuat pentru testarea eficacității talerelor de distilare și garniturilor, care funcționează sub presiune redusă. Cei doi constituenți sînt stabili și nu au acțiune asupra metalelor. Amestecul este ideal și manifestă o volatilitate relativ constantă. Întrucît tensiunea superficială a celor doi izomeri este foarte apropiată, efectul Marangoni este neglijabil. Ca urmare, s-a studiat testarea, cu un asemenea amestec, a unor coloane care funcționează sub vid. Curba de echilibru lichid-vapori a amestecului a fost determinată la presiunea de 100 torr, într-un ebuliometru cu reciclare.

Cicile, M. J. C. Chim. Ind. Génie Chimique, **105**, nr. 20, oct, 1972, p. 1441–1443.

Conductibilitatea percloratului de litiu și a percloratului de sodiu în amestecuri dimetilsulfoxid-sulfolan la 25°C. Au fost studiate conductibilitățile a două săruri, una de litiu și alta de sodiu, ale unui anion comun ClO_4, în amestecuri de doi solvenți dimetilsulfoxid și sulfolan — caracterizați prin valoarea ridicată a momentului dipolic, valorile foarte apropiate ale constantei dielectrice și valorile net diferite ale viscozității. Datele obținute experimental și tratate cu ecuația Fuoss—Ousager au dus la concluzia că cei doi electroliți pot fi considerați disociați complet. Valorile ridicate ale compușilor Walden, în amestecurile de solvenți bogate în sulfolan sînt explicate în lumina perturbării structurii obișnuite a solvenților cauzată de cationi. (Un ion care în apă sau în alte medii protice se comportă ca organizant al structurii, se comportă de manieră total diferită în medii aprotice).

Bruno, P. și Della Monica, M. Chim. Ind. (Milano), **54**, nr. 10, oct. 1972, p. 878–881.

Microdeterminarea termoelectrică a maselor moleculare ale unor compuși organici în sisteme omogene de solvenți binari, folosind termistori. A fost aplicată metoda termoelectrică pentru determinarea unor compuși cu mase moleculare mici, în sisteme omogene de solvenți binari. S-a constatat că eroarea relativă a determinărilor este mai mică de 2%. Metoda poate fi aplicată la determinarea comportării unor amestecuri binare omogene, în concordanță cu legea lui Raoult.

Sakle, A. B. Badran, A. H. și Sayed, N. A., Acta Chim. Acad. Sci, Hung. **74**, (1), 1972, p. 51–57.

Metale intercalate în grafit I. Reducere și oxidare. Metalele intercalate în grafit prezintă comportări interesante. Prin această intercalare, cristalinitatea metalului este transformată în particule atomice, distanța dintre acestea fiind de cinci sau mai mulți Å, și distanța dintre planurile grafitului care conțin un strat de metal devine 6—7 Å. O asemenea dispoziție permite difuziunea selectivă a unor molecule cu geometrie proprie în rețeaua grafitului. Potasiul inserat în grafit prezintă speciale proprietăți reducătoare. Produsele de reacție pot fi explicate printr-un mecanism de reacție de tip electrochimic. Anhidrida cromică inserată în grafit manifestă capacitatea de oxidare față de alcooli primari pe care îi trec în aldehidele corespunzătoare.

Salancette, J. M. Rollin, G. și Dumas, P. Can. J. Chem., **50**, nr. 15, sept. 1972, p. 3058–3062.

Factorul proexponențial al reacțiilor gazoase monomoleculare. Sînt prezentate ideile de bază și metodele care permit găsirea valorii coeficientului proexponențial al reacțiilor gazoase monomoleculare.
Aceste metode se bazează pe teoria stării de tranziție, care explică cu succes toate datele experimentale.
Ținînd cont de structura tipică a complexului activat, reacțiile sînt clasificate în cinci grupe. Se studiază în continuare: reacțiile în care disociația moleculei are ca rezultat formarea a doi radicali sau a unui atom și unui radical, reacțiile care decurg prin formarea unui intermediar ciclic și altele prin intermediul unui compus biradicalic.
Pentru fiecare grup în parte s-a studiat influența structurii moleculei asupra valorii proexponentului.
În materialul prezentat sînt prinse circa 800 de reacții.
Articolul are 177 de referințe bibliografice.

Nazin, G. M., Usp. Him. **41**, nr. 9, sep. 1972, p. 1537–1565

Metodă pentru determinarea structurii interne optime a catalizatorilor. A fost pusă la punct o nouă metodă care permite determinarea structurii optime a catalizatorilor. Metoda se bazează pe măsurători cinetice, directe, și pe determinarea porozității probelor de catalizator tehnic, presate la diferite presiuni de lucru. Au fost deduse relațiile matematice care exprimă caracteristicile finale ale catalizatorilor în funcție de valorile măsurătorilor efectuate.
Verificarea experimentală a metodei de lucru propuse s-a făcut pe probe de catalizator de vanadiu, avînd un raport $K_2O/V_2O_5 = 3$ și un conținut de 7% V_2O_5. S-au obținut rezultate optime pentru probele de catalizator cu razele medii ale porilor de 5 000—10 000 Å.

Weychert, St. și Zbiec., E., Przem. Chem., **51**, nr. 10, oct. 1972, p. 657–660

Reducerea esterilor metilici ai acizilor grași $C_{10}-C_{18}$ pe diferiți catalizatori. Alcoolii superiori prezintă un interes din ce în ce mai mare ca materie primă pentru obținerea unor substanțe tensioactive.
Se studiază procesul de reducere a esterilor metilici ai acizilor grași $C_{10}-C_{18}$ în sistem continuu, la 240—320°C, 300 atm, viteze volumare 2500—5000 h^{-1} folosind diverși catalizatori (Cu—Cr, Cu—Zn, Zn—Cr—Al, Zn—Cr).
S-au determinat condițiile care duc la formarea de preferință a alcoolilor cu un conținut minim de hidrocarburi.
S-a studiat variația conversiei totale a esterilor și a conversiei specifice precum și variația conținutului în hidrocarburi a produsului de reacție funcție de timpul de reacție, cum și dependența conținutului de hidrocarburi de conversia totală a esterilor.
S-a constatat că activitatea catalizatorilor scade în ordinea: Cu—Zn, Zn—Cr, Zn—Cr—Al, Cu—Cr, iar selectivitatea în ordinea Cu—Cr, Cu—Zn, Zn—Cr—Al, Zn—Cr.
S-au determinat constantele de viteză a celor două reacții de timpul de reacție necesar pentru obținerea unei concentrații maxime de alcool în catalizat.
Energia de activare calculată cu ecuația lui Arrhenius pentru reducerea pe catalizator de Cu—Cr a esterilor la acooli este de 6,8—6,9 kcal/mol.

Lincevskii, F. V., Minkova, Z. A. și Ganin, I. V.; Him. Promişl., nr. 9, sept. 1972, p. 651–653.

Epoxidarea propenei în faza gazoasă pe catalizatori de wolframați. Sînt prezentate o serie de date experimentale cu privire la comportarea unor wolframați la oxidarea propenei în fază gazoasă, sub presiune de oxigen și la temperaturi mai joase decît cele adoptate în general pentru procesele de oxidare și amonoxidare ale hidrocarburilor. Wolframații cercetați au fost de Ag (I),

Cu (II), Cd (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Pb (II), Tl (III), Fe (III), Bi (III) şi Al (III). Comun tuturor catalizatorilor a fost anhidrida wolframică. S-a constatat că: oxidarea propenei poate avea loc chiar şi în absenţa catalizatorului, catalizatorii de wolfram îmbunătăţesc atît activitatea cît şi selectivitatea la produsele de oxidare parţială în condiţiile de lucru adoptate (T = 185°C; $(P_{C_3H_6})_i$ = 10 atm; $(P_{O_2})_i$ = = 12,5 atm); ca produse de oxidare parţială s-au obţinut: Propilenoxid, acetonă, acet-aldehidă şi, în cantităţi mai reduse, formaldehidă, metanol, acid acetic, şi izopropanol; selectivitatea la produse de oxidare parţială poate fi pînă la 60% în timp ce conversia este circa 40% raportat la propenă; acetaldehida pare să fie compusul de oxidare intermediar la formarea propilenoxidului; cei mai activi şi selectivi catalizatori sînt wolframatul de taliu şi cel de fier.

Céntola, P. Mazzocchia, C., Terzaghi, G. şi Pasquon, I. Chim. Ind. (Milano), **54**, nr. 10, oct. 1972, p. 859–869.

Chimia suprafeţei caolinitului II. Cataliza descompunerii n-butanului. În industria petrochimică se folosesc deseori drept catalizatori, zeoliţi, sau geluri de silice — alumină coprecipitate, activaţi printr-un tratament cu acid sau prin calcinare. Recent se adaugă cantităţi mici de metale de tranziţie sau de oxizi ai acestora. În lucrare s-a investigat influenţa suprafeţei caolinitului, în formă iniţială sau modificată, asupra cracării *n*-butanului. S-a lucrat la temperaturi de 669—694 şi 272°K. Activitatea catalitică a caolinitului, în formă iniţială cum şi după tratare cu acid a fost comparată cu aceea a aluminei naturale şi precipitate şi a silicei. Se consideră că la cataliza reacţiilor de hidrocarburi pe suprafeţe de oxid intervin atomi de oxigen care par să fie adsorbiţi fizic de suprafaţa solidă (sub formă de gaz, făcînd parte din reţea sau legaţi de grupe hidroxil). Prezenţa unor compuşi nesaturaţi printre produsele de descompunere a *n*-butanului indică un mecanism care implică interacţiunea şi apoi extragerea unor atomi de hidrogen din hidrocarbură. Ca urmare se consideră că aceste circumstanţe, adsorbţia reactantului include interacţiunea între atomii de hidrogen şi perechea de electroni, neparticipanţi din atomii de oxigen de la suprafaţă.

Buchman, A. S. şi Opponheim, R. C. Aust. J. Chem., **25**, nr. 9, sept. 1972, p. 1843–1855.

Otrăvirea selectivă a catalizatorilor de Pt prin chemisorbţie de CO_2. I. Reacţia dintre CO_2 şi hidrogen adsorbit. Activitatea catalitică a Pt în reacţii de hidrogenare este legată de capacitatea lui de a adsorbi hidrogen. Cercetări efectuate cu privire la adsorbţia hidrogenului, atît în fază gazoasă cît şi în fază lichidă, confirmă că hidrogenul este adsorbit pe suprafaţa platinei în forme diferite, care includ diferite energii de legătură. În studiile efectuate s-a urmărit otrăvirea selectivă cu un reactiv care este adsorbit prin deplasarea hidrogenului de pe suprafaţa centrilor şi ale cărui produse de chemisorbţie nu pot fi deplasate nici de hidrogen şi nici de substrat, în condiţiile de hidrogenare. S-a ales în acest scop chemisorbţia bioxidului de carbon la temperatura camerei, pe catalizator de Pt, acoperit cu hidrogen. Acest proces este redat prin relaţia: $H + CO_2 = CO + H_2O$, unde *a* se referă la starea adsorbită.

Pe cale experimentală s-a verificat dacă:

1. CO_2 poate fi chemisorbit pe suprafaţa Pt, ca un rezultat al reacţiei; 2. la temperatura camerei CO_2 adsorbit nu poate fi îndepărtat nici prin evacuare, nici cu hidrogen; 3 — reacţia dintre bioxidul de carbon cu diferite tipuri de hidrogen adsorbit poate avea loc cu viteze diferite care pot fi descrise ca suma reacţiilor care au loc, toate de ordinul unul în raport cu hidrogenul adsorbit.

Nagy, F., Mink, G. Móger, D. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **74**, (2), 1972, p. 225–232.

Stabilitatea termică a catalizatorilor neplatinici folosiţi pentru oxidarea amoniacului. Pe linia cercetărilor efectuate în vederea găsirii unor înlocuitori ai catalizatorilor de platină în industria compuşilor azotului, s-a cercetat procesul de oxidare a unui amestec aer/amoniac (11% vol. NH_3) pe un catalizator de compoziţia: 92% Fe_2O_3, 5% Bi_2O_3, 3% MgO. După efectuarea procesului de oxidare timp de 5 ore, la temperaturi de 900—1000°C s-a constatat o descreştere ireversibilă a activităţii catalizatorului. În cazul supraîncălzirii catalizatorului pînă la 1000°C, gradul de conversie a NH_3 în NO nu depăşeşte 50% şi nu mai revine la valori normale în urma reducerii temperaturii de lucru la 700—900°C. S-a stabilit că în urma funcţionării la temperaturi ridicate, are loc atît o recristalizare a catalizatorului cît şi o pierdere de bismut, datorită volatilizării Bi_2O_3.

Simeček, A., Vosalsobě, J. şi Novák, M., Chem. Prům., **22** (**47**), nr. 10., oct. 1972, p. 479–481.

Influenţa compoziţiei catalizatorului asupra cheltuielilor de conversie la sinteza trioxidului de sulf. Trioxidul de sulf se obţine astăzi aproape în totalitate, cu ajutorul catalizatorilor pe bază de pentoxid de vanadiu. Aceştia se prepară în mod curent fie prin coprecipitare, fie prin impregnare pe un suport, metode care necesită însă o execuţie foarte riguroasă pentru ca să nu se obţină variaţii de activitate a catalizatorilor ca urmare a unor abateri minore în desfăşurarea, pe multiple etape, a procesului de fabricaţie a acestora.

În lucrare se propune o altă tehnică de preparare a catalizatorilor, care — în esenţă — constă în amestecarea pe cale mecanică a componentelor catalizatorului şi pastilarea pudrei obţinute. În modul acesta compoziţia urmărită poate fi realizată mai sigur şi într-un timp mai scurt.

Studiul sistematic al activităţii funcţie de compoziţia chimică a catalizatorului, caracterizată prin conţinutul ponderal în V_2O_5 (2—14%) şi printr-un raport masic m_k/m_v (0—2,1) a pus în evidenţă prezenţa unui optim caracterizat printr-un conţinut de V_2O_5 de 10% şi un raport masic potasiu/vanadiu de 0,73, care se traduce printr-un raport atomic apropiat de 1.

Mayagoitia, V., Besombes-Vailhe, J. şi Bugarel, R., Ind. Chim. Belge, **37**, nr. 7–8, iul.-aug. 1972, p. 647–653

Influenţa temperaturii în reacţia de hidrogenare a benzenului la ciclohexan. S-a studiat hidrogenarea benzenului în fază de vapori, în strat fix de catalizator (Ni—Cr), la presiune de 20 atm, temperaturi cuprinse între 150 şi 350°C, viteză volumară a hidrogenului 3000 h^{-1}. Dependenţa gradului de transformare a benzenului de încărcare arată o transformare totală a acesteia la 200°C şi viteza volumară de 3,5 h^{-1}. La temperaturi mai mari de 200°C, în catalizat apar o serie de impurităţi, (produse de descompunere şi izomerizare a ciclohexanului) care, la 350°C, reprezintă circa 10%. Se presupune că scăderea conţinutului în ciclohexan la temperatură ridicată se datoreşte atît reacţiilor secundare cît şi scăderii activităţii catalizatorului, probabil prin otrăvirea contactului cu produsele de descompunere a ciclohexanului.

Verificarea acestei presupuneri s-a efectuat prin trecerea de ciclohexan peste catalizator la 325—370°C în aceleaşi condiţii ca la hidrogenarea benzenului.

Rezultatele obţinute confirmă presupunerea făcută privind scăderea activităţii catalizatorului.

Proskurnin, A. M., Ermakova, V. V., Malahovskaia, I. A. şi Selenkova, L. S.,; Him. Promişl., nr. 9, sept. 1972, p. 663–665

Conversia oxidului de carbon la temperaturi joase. Se prezintă date recente din literatură privitor la procesul de conversie a oxidului de carbon la temperaturi joase, de ordinul 200—250°C. Se indică tipurile de catalizatori utilizaţi în industrie şi se descrie cinetica procesului de conversie. Se dă schema unei instalaţii experimentale în care s-au efectuat cercetări comparative asupra modului de desfăşurare a procesului pe diferiţi catalizatori, în funcţie de principalii parametri ai procesului (temperatură, viteza gazelor, presiune). S-a stabilit că unii catalizatori fabricaţi în R. P. Polonă prezintă în exploatare caracteristici similare cu cele ale catalizatorilor din import.

Romatowski, T. şi Magdziarz, S., Przem. Chem., **51**, nr. 10, oct. 1972, p. 646–651.

INGINERIE CHIMICĂ

Progrese şi tendinţe în tehnicile de uscare. Sînt prezentate principalele tehnici de uscare indicîndu-se pentru fiecare intervalul vitezei de evaporare, domeniul de utilizare, tipul de operaţie şi o comparaţie a costurilor de investiţie şi de operare. Existenţa a diferite moduri de uscare cu numeroase variante ridică probleme pentru alegerea tipului potrivit. Ca urmare, firmele de specialitate şi-au realizat laboratoare în care materialul clienţilor poate

fi testat într-o gamă largă de aparate şi în condiţii variate, în scopul optimizării operaţiei, a pretratării alimentării şi a posttratării. Cooperarea, industrie — cercetare — constructori este esenţială tendinţa generală fiind de a proiecta şi construi aparate adaptate scopului precis urmărit şi condiţiilor fiecărui caz. Pe lîngă aparatele clasice, se dezvoltă uscătoarele în strat fluidizat la productivităţi de la 1 kg/h la 400 t/h, în numeroase variante şi uscătoare pneumatice pentru materiale sensibile. Se realizează de asemenea numeroase unităţi mici, strict adaptate produsului respectiv.

Gay, P. Proc. Engng., sept. 1972, p. 95–96

Un nou procedeu pentru determinarea reparaţiilor duratelor de şedere în recipiente străbătute de curenţii rapizi. Una din cele mai importante mărimi fundamentale pentru evaluarea recipientelor străbătute în mod continuu de curenţi este stabilirea repartiţiilor duratelor de şedere a fluxului de amestec sau al unui component mai interesant din amestecul respectiv. Procedeele pentru determinarea duratelor de şedere se pot încadra în patru tipuri de procedee: 1) procedee radiometrice; 2) procedee optice; 3) procedee chimice analitice; 4) procedee electrice.
În lucrare se descrie o nouă metodă pentru măsurarea duratelor de şedere în camera de gaz a unui recipient străbătut de un curent continuu. Drept gaz trasor s-a folosit hexafluorura de sulf, iar drept indicator, o descărcare Korona. Metoda s-a dovedit foarte sensibilă pentru detectarea hexafluorurii de sulf în amestecuri de gaze. Erorile ei sînt în limitele $\pm$ 3 ms.

Colditz, M., Chem. Ing. Tech. **44**, nr. 19, oct. 1972, p. 1116–1120

Studiul clorurării fotochimice a benzenului într-un reactor multifuncţional special. În vederea dezvoltării unui proces industrial de obţinere a hexaclorbenzenului, a fost studiată fotoclorurarea benzenului într-un reactor multifuncţional special de laborator. S-a lucrat atît cu reactorul deschis (sistem continuu), cît şi cu reactorul închis. S-a urmărit influenţa tipului de lampă fluorescentă, a concentraţiei iniţiale de clor, a temperaturii asupra conversiei. La experienţele efectuate în sistem continuu s-a observat şi influenţa raportului iniţial benzen-clor şi a duratei de menţinere în reactor.
Ecuaţia de viteză stabilită empiric este de ordinul unu în raport cu clorul şi arată că timpul de inducţie al reacţiei este lung.
Din datele de cinetică obţinute cu reactorul închis se trag concluzii cu privire la condiţiile optime de funcţionare.

El-Halwagi, M.M. şi El-Sawi, M., Chim. Ind. – Génie Chimique, **105**, nr. 18, aug.-sept. 1972, p. 1227–1233.

Reactor pentru diazotare. Modelul şi sistemul de reglare al reactorului. Folosind ecuaţiile diferenţiale care descriu bilanţul de materiale şi bilanţul termic al unui reactor pentru diazotare, a fost construit modelul matematic al reactorului. S-a obţinut o bună concordanţă între valorile calculate şi cele experimentale şi s-a stabilit că tipul de reactor cercetat poate fi considerat ca reprezentînd un sistem static de ordinul unu. A fost elaborat un sistem automatizat de reglare a reactorului.
Se dă schema dispozitivului de automatizare.

Cyprian, K., Chem. Prům., **22** (**47**), nr. 10, oct. 1972 p. 482–485

Modelarea unui reactor industrial pentru oxidarea parţială a o-xilenului. Se elaborează un model matematic pentru reacţia de oxidare a o-xilenului la anhidridă ftalică. Reacţia, puternic exotermă şi complexă din punct de vedere chimic, se realizează în reactoare multitubulare, fasciculare, pe catalizator solid în strat fix.
Pentru modelare, se determină experimental vitezele de transformare a substanţelor pe pastile de catalizator fărîmate. Pornind de la un model de reactor politrop, cvasiunidimensional, pentru 8 componente, se încearcă simplificări ca neluarea în consideraţie a anumitor componente. Se analizează influenţa presiunii parţiale a oxigenului, a căderii de presiune în reactor, a fenomenelor de transport asociate cu catalizatorul. Simultan se face posibilă verificarea compatibilităţii modelului cu datele reactoarelor industriale. Se discută de asemenea diluarea optimă a catalizatorului.

Adler, R., Nagel, G., Hertwig, K. şi Henkel, K. D., Chem. Tech. Berlin **24**, nr. 10, oct. 1972, p. 600–605.

COROZIUNE

Rezistenţe la coroziune a oţelurilor aliate şi titanului în condiţiile fabricării acidului metacrilic. Se prezintă rezultatele studierii rezistenţei la coroziune a şapte tipuri de oţeluri aliate şi a titanului în masa de reacţie obţinută la sinteza acidului metacrilic din tetraoxid de azot şi izobutenă, într-o instalaţie experimentală.
Procesul s-a condus periodic precum şi continuu. Rezistenţa materialelor studiate este mai mică în cazul procesului continuu.
Se prezintă rezultatele experienţelo · efectuate pe amestecuri sintetice, în scopul elucidării influenţei izobutenei şi a produselor de reacţie asupra coroziunii oţelurilor şi titanului în condiţii de laborator.
Au fost ridicate curbe de polarizare care au confirmat ipoteze că acţiunea corozivă a mediului este datorată prezenţei produselor intermediare ale sintezei, ale căror conţinut în timp scade.

Ponomareva, O. V., Svarţ, G. L., Sîceva, V. N.; Him. Promişl, nr. 9, sept. 1972, p. 668–669

CHIMIA ANORGANICĂ.

Cercetarea condiţiilor de obţinere a KOH şi K_2CO_3 cu un conţinut cît mai redus de fluor din fluosilicatul de potasiu. Pe linia valorificării complexe a materiilor prime folosite în industria îngrăşămintelor forforoase, s-au cercetat condiţiile de obţinere ale fluoritului sintetic, precum şi a KOH şi K_2CO_3, pornind de la fluosilicatul de potasiu. În acest scop s-au cercetat condiţiile de echilibru, în care se pot obţine produse cu un conţinut cît mai scăzut de fluor, ale următoarelor reacţii:
1) de conversie a fluorurii de potasiu cu ajutorul hidroxidului de calciu $2KF + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaF_2 + 2KOH$;
2) de defluorare a soluţiilor apoase care conţin K_2CO_3 + + KF; $KHCO_3 + KF$; $K_2CO_3 + KHCO_3 + KF$.
Au fost stabilite condiţiile optime care permit transpunerea în tehnologie a proceselor cercetate.

Augustyn, W., Flieger, M. şi Kossuth, A., Przem. Chem., **51**, nr. 10, oct. 1972, p. 674–677

Contribuţie la studiul formării sescvioxizilor de Fe(II) monohidraţi prin aerarea gelurilor de hidroxid de Fe(II). Hidratul $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ poate exista în patru forme, dintre care varietatea α (goethitul) şi varietatea γ (lepidocrocitul) se găsesc în natură. Metoda cea mai utilizată în prezent pentru prepararea pe scară industrială a varietăţii γ constă în oxidarea, de către un curent de aer, la temperatură obişnuită, a unui precipitat de hidroxid de Fe (II) în prezenţa unor ioni Fe^{2+} în soluţie.
Pentru a se studia mecanismul reacţiei şi a se determina natura compuşilor intermediari conţinînd concomitent Fe(II) şi Fe(III) s-a urmărit oxidarea, cu aer, a unei suspensii de $Fe(OH)_2$ în prezenţa de ioni Fe^{2+}, în soluţie, condiţiile de debit de aer şi concentraţie fiind cele ale practicii industriale. Lucrîndu-se în mediu de clorură s-a constatat secvenţa: $Fe(OH)_2 \rightarrow$ green Rust I $\rightarrow \gamma$-Fe OOH, pe cînd în mediu de sulfat, secvenţa $Fe(OH)_2 \rightarrow$ green Rust II $\rightarrow \alpha$-FeOOH. Green Rust II este un produs instabil dacă în soluţie nu sînt prezenţi ioni SO_4^{2-}. El are o compoziţie $2Fe(OH)_3 \cdot 4Fe(OH)_2 \cdot FeSO^4 \cdot xH_2O$, fierul avînd gradul de oxidare 2,3 şi reprezintă un intermediar indispensabil pentru obţinerea de α-FeOOH în medii nealcaline.

Derie, R. şi Ghodsi, M., Ind. Chim. Belge, **37**, nr. 9, sept. 1972, p. 731–740.

Dititanatul de calciu. A fost sintetizat un nou compus — dititanatul de calciu, $CaTi_2O_5$, ale cărui caracteristici fizico-chimice s-au stabilit cu ajutorul metodelor de analiză chimice, termogravimetrice, roentgenografice şi microscopice. Dititanatul de calciu se obţine prin coprecipitarea din soluţia apoasă a clorurilor de calciu şi de titan, în raport ionic de 2:1, cu o soluţie amoniacală de carbonat de amoniu, urmată de spălarea precipitatului de ionii clor, uscare în aer şi calcinare la 800—850°C, timp de 6—8 ore. S-au determinat următorii parametri ai reţelei cristaline ortorombice a dititanatului de calciu: a = 12,92 Å; b = 9,90 Å; C = 16,04 Å. Greutatea specifică a compusului este de 3,45 g/cm^3.

Kiseli, N. G., Limar, T. F. şi Cerednicenko, I. F., Neorg. Materiali, **8**, nr. 10, oct. 1972, p. 1782–1785

Sistemul V_2O_5—MoO_3. S-a cercetat sistemul V_2O_5—MoO_3, utilizat în obținerea catalizatorilor micști de vanadiu-molibden, necesari pentru unele sinteze organice. Pe baza cercetării reacțiilor dintre cele două componente ale sistemului, s-a trasat diagrama de echilibru a sistemului în condiții atmosferice. S-a delimitat domeniul de existență a soluției solide de MoO_3 în V_2O_5 în funcție de temperatură și de compoziția soluției solide. S-a stabilit că topirea sistemului V_2O_5—MoO_3 este însoțită de absorbția oxigenului din atmosferă, care este însă pus în libertate în timpul cristalizării masei topite.

Volkov, V. L., Tinkaceva, G. S., Fotiev, A. A. și Tkacenko, E. V., J. Neorg. Him., **17**, nr. 10, oct. 1972, p. 2803–2805

Reacția grafitului cu soluția de trifluorură de clor în acid fluorhidric anhidru. S-a cercetat reacția grafitului cu trifluorura de clor ClF_3, în mediu de HF, la temperatura de —78°C. S-a obținut o substanță solidă, de culoare verde, stabilă pînă la temperatura de 590°C. Prin compoziția ei chimică substanța corespunde formulei globale $C_{14}F \cdot 3HF \cdot ClF_3$. Pe baza analizei spectrale în infraroșu, s-a stabilit că structura noului compus corespunde formulei ionice: $C^{+}{}_{14}H_2F^{-}{}_3\ ClF_2{}^{+}HF_2{}^{-}$, reprezentînd o sare acidă a grafitului.

Opalovski, A. A., Nazarov, A. S. și Uminski, A. A., J. Neorg. Him., **17**, nr. 10, oct. 1972, p. 2608–2611

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Perfecționarea tehnologiei de creștere a cristalelor de tipul A^{II} B^{VI} din fază gazoasă. A fost construit un nou tip de cuptor pentru obținerea monocristalelor semiconductoare de tipul A^{II} B^{VI}, prin sublimare din fază gazoasă. Cuptorul este prevăzut cu o spirală de încălzire interioară, cu pasul larg, ecrane transparente din cuarț, o fiolă din cuarț cu materialul care se sublimă și cu un germene de cristalizare din materialul sublimat. Construcția cuptorului permite realizarea unor condiții de sublimare din fază gazoasă în care dispare gradientul de temperatură din cristalul în creștere, ceea ce permite obținerea unor cristale cu un înalt grad de perfecțiune structurală.

Davîdov, A. A. și Glebkin, A. A., Neorg. Materiali, **8**, nr. 10, oct. 1972, p. 1730–1733

Difuziunea fosforului și borului din peliculele de SiO_2 aliate în plăci de siliciu. A fost pusă la punct o nouă metodă de aliere cu fosfor și bor a materialelor semiconductoare din siliciu, prin intermediul unor pelicule de SiO_2, depuse peste siliciu, aliate în prealabil cu elementele respective. S-a stabilit că prin difuziunea borului și fosforului din peliculele de SiO_2 în siliciu, se pot obține în acestea straturi aliate cu B și P, cu o grosime de 0,5 μ. A fost stabilită relația dintre valoarea rezistenței superficiale a stratului de difuziune format în siliciul metalic în funcție de gradul de aliere și de grosimea peliculei de SiO_2. S-au obținut pelicule aliate de siliciu avînd o concentrație a elementelor de aliere în stratul de difuziune de 10^{16}—10^{21} cm^{-3}.

Vigdorovici, V. N., Zavodian, A. V. și Budkevici, G. B., Neorg. Materiali, **8**, nr. 10, oct. 1972, p. 1717–1721

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Descompunerea fluorurii de calciu cu acid fosforic. S-a cercetat desfășurarea procesului de descompunere a concentratelor de fluorină, cu un conținut de 96,4% CaF_2, cu ajutorul acidului fosforic în intervalul de temperaturi 200—275°C, stabilindu-se influența ca.itații și a concentrației acidului fosforic asupra gradului de descompunere a fluorinei. Condițiile de lucru optime sînt: temperatura 250°C; cantitatea de acid ortofosforic (raportată la CaF_2) 200%; concentrația acidului 75% H_3PO_4; durata procesului 1,5—2 ore. În condițiile arătate, randamentul reacției atinge 90,5%. Fosfații de calciu obținuți conțin pînă la 53,5% P_2O_5 total, din care 92—96% P_2O_5 solubil și 2—5%F. Metoda de lucru propusă se poate utiliza pentru producerea acidului fluorhidric tehnic, cu concentrația de 40% HF.

Bozandjiev, P. S., Grunciarov, I. K., Petovski, I. G., Tudjarova, F. și Ivanov, D. G., Him. Ind. R. P. Bulgaria, **44**, nr. 7, 1972, p. 297–299

Valorificarea industrială a conținutului de fluor din fosfați bruți. Însemnătatea chimiei tehnice a fluorului s-a accentuat mult în ultimele decenii. Această chimie se bazează numai pe o singură materie primă, anume fluorura de calciu. Ca urmare a necesarului crescînd de fluor, pe lîngă fluorură de calciu, a dobîndit însă interes valorificarea acidului hexafluorosilicic, rezultat ca produs secundar la fabricarea îngrășămintelor cu fosfor. În lucrare sînt prezentate modalitățile de obținere pe cale industrială a acidului hexafluorosilicic din fosfați bruți, precum și diferite posibilități de utilizare a acestui produs, în special pentru prepararea fluorurii de calciu, fluorurii de aluminiu, criolitei și acidului fluorhidric. Dintre aceste produse numai fluorura de aluminiu a fost obținută și pe scară industrială.

Schmidt, A., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 19, oct. 1972, p. 1093.

CHIMIE ORGANICĂ

Influența adaosurilor de hidrogen asupra procesului de sinteză directă a metilclorsilanilor sub presiune S-a cercetat influența adaosurilor de hidrogen (în cantități de la 0—44% molare H_2) în clorura de metil, folosită pentru sinteza directă sub presiune a metilclorsilanilor. S-a constatat că în condensatul obținut, conținutul de metildiclorsilan crește proporțional cu creșterea adaosului de hidrogen, în același timp, conținutul de metiltriclorsilan rămînînd constant. Aceasta se explică prin faptul că formarea metildiclorsilanului are loc din dimetildiclorsilan. Pînă la presiunea de 6 atm, compoziția condensatului final este independentă de presiunea de lucru.

Rathousky, J., Kruchŭa, O. și Joklik, J., Chem. Prům., **22** (**47**), nr. 10, oct. 1972, p. 485–488

Oxidarea cu aer în fază lichidă a oleatului de metil în prezența unor adaosuri cu conținut de bor. S-a cercetat oxidarea cu aer în fază lichidă a oleatului de metil, în prezența unor adaosuri, cu rol de catalizatori, de acid boric și de tri-*n*-propilborat (în cantități de 5%), în vederea obținerii unui produs final cu un conținut crescut de grupe hidroxilice. Experiențele s-au efectuat la temperaturi cuprinse între 100 și 170°C, la un debit de aer de 300—1000 l/kg.h. S-a stabilit că procesul de oxidare decurge mai intens în condiții de lucru mai blînde (100—110°C, 300 l aer/kg.h), cînd se formează o cantitate maximă de grupe hidroxilice, ceea ce are drept urmare formare de compuși epoxidici, parțial peroxizi, precum și a unor produse de polimerizare.

Dimitrov, D. I., Anghelov, V. Z. și Boneva, V. M., Him. Ind. — R. P. Bulgaria, **44**, nr. 7, 1972, p. 301–305

Epoxidarea în fază lichidă. Epoxizii prezintă un interes industrial larg pentru chimia monomerilor și polimerilor, coloranților, produselor farmaceutice etc. Cei patru epoxidanți principali utilizați pentru epoxidarea alchenelor sînt: apa oxigenată, peracizi, hidroperoxizi și oxigenul molecular. În articol sînt prezentate epoxidarea cu apa oxigenată, necatalizată și catalizată de compuși ai unor elemente tranziționale, epoxidarea prin peracizi necatalizată de compuși ai unor elemente tranziționale, epoxidarea prin peroxizi și hidroperoxizi necatalizată și catalizată de compuși ai unor elemente tranziționale și epoxidarea prin oxigen molecular, necatalizată și catalizată de compuși ai unor elemente tranziționale. Sînt discutate condițiile de lucru, cataliza și mecanismul reacțiilor și sînt date considerente cu privire la valoarea procedeelor pe scară industrială.
Dintre epoxidanții utilizați, oxigenul molecular pare să fie cel mai potrivit. Activarea lui catalitică prin formarea unor complecși de coordinație conduce la ideea realizării unei epoxidări în condiții selective, analoge celor în sisteme biologice.

Rouchaud, J., Ind. Chim. Belge, nr. 9, sept. 1972, p. 741–755

Bromurarea prin radicali liberi, a unor hidrocarburi saturate folosind brom și oxid mercuric. Observîndu-se că un adaos de oxid de mercur la brom conduce la o reactivitate mai mare a reactivului de bromurare, s-a întreprins un studiu asupra scopului reacției și elucidarea mecanismului ei. Rezultatele experimentale obținute suge-

reazâ cã bromurarea alcanilor cu brom şi oxid mercuric prezintă interes, noul reactiv fiind mai eficace şi are posibilităţi de aplicare acolo unde bromul singur este insuficient de activ. În reacţie se pare că intervine drept agent de bromurare reactiv, monooxidul de brom, format **in situ** prin interacţiunea între brom şi oxid de mercur. Bromurarea prin monooxidul de brom este un proces înlănţuit prin radicali liberi, în care smulgerea hidrogenului este efectuată în special de către radicalii bromoxi BrO, şi în mai mică măsură de către atomii de brom. Mecanismul de reacţie este deci analog celuia propus pentru clorurarea de către Cl_2O care include atomi de clor şi radicali cloroxi.

Bunce, N. J. Can. J. Chem., **50**, nr. 19, oct. 1972, p. 3109–3116

Studiul spectroscopic al formării complecşilor organici cu litiu cu substanţe donoare de electroni. 1. Complecşii butil-litiului cu tetrahidrofuran şi dimetileter. Compuşii organici cu litiu avînd puternice proprietăţi electrono-acceptoare ca urmare a nesaturării coordinative, pot da complecşi cu eteri, amine şi alte substanţe electronodonoare.

S-au studiat spectrele IR în domeniul 400—1300 cm^{-1} al complecşilor n-butil-litiului (BuLi) cu dimetileter şi tetrahidrofuran la temperaturi cuprinse între —70 şi +40°C, în mediu de izooctan. Compoziţia complecşilor corespunde unui raport molar Li/eter egal cu 1. Din studiul adiţiei moleculelor de dimetileter şi tetrahidrofuran la molecula asociată a BuLi, rezultă că, fiecare nouă moleculă a eterului reacţionează mai slab cu tetramerul BuLi ca cea precedentă; entalpia de adiţie a celei de a patra molecule s-a apreciat a fi de 5 kcal/mol.

Cercetarea polimerizării butadienei pe sistemul BuLi-trimetil eter şi BuLi-tetrahidrofuran a arătat că acesta din urmă are o acţiune mai puternică asupra reacţiei ca dimetileterul.

Zgonik, V. N., Kalninş, K. K., Nikolaev, M. I. şi Sadrina F. I., Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Him., nr. 9 sept 1972, p. 1938–1942.

COLORANŢI

Sinteza sărurilor de tiadiazol-1,3,4 (3,2-a) pirimidiniu din 2-aminotiadiazoli-1,3,4 şi din β-dicetone simetrice. Prin reacţia dintre cloraţii 2-aminotiadiazolilor-1,3,4 cu acetilacetona şi cu derivaţii 3-substituiţi ai acesteia, a fost obţinută o nouă categorie de compuşi — sărurile de tiadiazol-1,3,4 (3,2-a) pirimidiniu. Aceştia, datorită reactivităţii grupelor metilice din poziţiile 5- şi 7-, pot forma coloranţi polimetilici. În mod similar cu dicetonele reacţionează şi 3-cloracetilacetona, cu formare de săruri 6-clorsubstituite de tiadiazol-1,3,4 (3,2-a) pirimidiniu. Structura noilor coloranţi de culoare roşie, a fost confirmată prin analiza spectrală. Se indică reţetele de lucru.

Pordeli, M. K. şi Ciuiguk, V. A., Ucr. Him. J., **38**, nr. 10, oct. 1972, p. 1045–1047

Cercetări asupra unor coloranţi cationici de aril-azo-benzen-4-etilen-N-piridina pentru fibre acrilice. Au fost sintetizaţi noi coloranţi azoici cationici prin diazotarea unor p-amino-co-cloretilbenzeni şi cuplarea cu acetilacetarilide, 1-fenil-3-metil-5-pirazolone şi aniline, N-dialchilate, urmată de tratare succesivă cu piridină anhidră. Cu aceşti coloranţi au fost efectuate vopsiri la pH-3,4,5,6 şi 7 ale unor fibre poliacrilonitrilice cu scopul de a urmări influenţa concentraţiei de hidrogen din baia de vopsire asupra cantităţii de colorant adsorbit pe fibre. (Se indică condiţiile de vopsire). Dozarea colorantului la diferite valori de pH a fost făcută pe cale spectrofotometrică. S-a constatat că cantitatea de colorant fixată pe fibră este dependentă de concentraţia în hidrogen din baia de vopsire, anume creşte cu pH-ul băii, mai intens în domeniul de pH 3—5, mai puţin în domeniul 5—7. Culoarea imprimată pe fibră este egală şi variază de la galben (termenii acetilacetarilidici şi pirazolonici), pînă la galben-portocaliu, (termenii N-dialchilanilinici).

Fibrele vopsite la pH 7 manifestă bune proprietăţi de spălare.

Arcoria, A. Fisichella, S. Occhipinti, S. şi Sciotto, D. Chim. Ind (Milano), **54**, nr. 10, oct. 1972, p. 859–870

MEDICAMENTE

Heterociclii conţinînd un rest indolic. În ultimul timp a crescut mult interesul pentru produsele în care nucleul indolic este condensat cu heterociclii — substanţe printre care sînt multe cu acţiune fiziologică.

Articolul este o primă încercare de sistematizare a vastului material existent în acest domeniu în scopul uşurării alegerii noilor direcţii de cercetare pentru obţinerea de noi derivaţi de indol farmacologic activi.

Sînt prezentaţi următorii derivaţi ai indolului: piridinici (indolilpiridine, indolilmetilpiridine, indoliletilpiridine); piperidinici; pirazonici şi piperazonici; azepinici şi diazepinici; pirolidinici; imidazolici; oxazolici şi izoxazolici; pirazolici, pirazolinici şi chinoxalinici tetrazolici, precum şi alţi derivaţi ai indolilheterociclilor care conţin în inelul heterociclic oxigen, azot sau sulf.

Articolul are 212 de referinţe bibliografice.

Junghietu, G. I. şi Dorofeenko, G. N. Usp. Him., **41**, nr. 9, sept., 1972, p. 1627–1659.

ECONOMIE

Sinteza amoniacului din punct de vedere al economiei energetice. Sinteza amoniacului, legată de un necesar mare de energie, a cunoscut în ultimii 15 ani o sensibilă ameliorare din acest punct de vedere. Ameliorarea provine pe de o parte de la trecerea de la materii prime solide la materii prime lichide şi gazoase, iar pe de altă parte, din progresele în domeniul construcţiei de reactoare şi compresoare. Astfel a devenit posibilă realizarea de linii de sinteză de mare capacitate, care permit o utilizare avansată a căldurii de reacţie. Se dau date privind o unitate de 1360 t NH_3/zi, necesitînd o putere de 40 MW cu un consum de 700 kWh/t NH_3, din analiza consumului de abur (275 t/h[n]) şi a posibilităţilor de utilizare a căldurii reziduale, reiese un disponibil de circa 3,2 Qcal/t NH_3. Ţinînd seama de necesarul de abur pentru obţinerea turbinelor, instalaţia are nevoie de maximum 40 Qcal/h suplimentari. Prin cuplare cu centrale electrice nucleare, necesarul de căldură al unei astfel de instalaţii poate fi acoperit optim din punct de vedere termodinamic. Din analiza altor posibilităţi de reducere a consumurilor energetice rezultă că singura cale de realizare a unui progres însemnat este elaborarea de catalizatori înalt activi care să permită reducerea presiunii de lucru.

Renker, W., Chem. Tech. *(Berlin)* **24**, nr. 10, oct., 1972, p. 596–600

Comparaţie tehnică-economică între procedee de desalinare. Există două mari familii de procedee utilizate pentru demineralizarea apei de mare sau apelor saumatre: 1) procedeele bazate pe schimbări de faze (evaporare, cristalizare, extracţie cu solvent) şi 2) procedeele bazate pe permeabilitatea selectivă a apei (osmoză) sau a unor ioni (dializă), sub influenţa unui cîmp electric (electrodializa), a unui gredient de presiune (osmoză inversă) sau chiar a unui gradient de potenţial chimic (chimiosmoză).

După ce se prezintă cele mai importante dintre aceste procedee: distilarea (prin compresiune de vapori, cu efecte multiple; prin detentă, la contact direct integral), cristalizarea (sub vid), electrodializa, osmoza inversă, se discută, în mod comparativ, consumul de energie, investiţiile şi cheltuielile de funcţionare legate de procedeele respective, pentru a se trece apoi la analiza preţurilor de cost. În final sînt menţionaţi unii factori care ar putea conduce la o micşorare a costurilor de obţinere a apei desalinate.

Maurel, A. şi Vignet, P., Chim. Ind. — Génie Chimique, **105** nr. 18, aug.-sept. 1972, p. 1141–1157.

COSMETICE. PARFUMURI

Acţiunea cutanată a acidului clorogenic ca bioactivator. Acidul clorogenic este un biocatalizator important în sinteza organică vegetală, fiind întîlnit în numeroase plante şi în special în cafea.

Cercetări în domeniul cosmetologiei au stabilit că acidul clorogenic acționează atît asupra tenurilor grase cît și asupra celor uscate cu rol de biostimulator asemănător mecanismelor biocatalitice din mediu vegetal.

Baruzi. M. Parf. Coms. Sav. France 2 nr. 6, 1972 p. 259–266

Controlul biologic al produselor cosmetice. În vederea asigurării controlului biologic al produselor cosmetice este necesară cunoașterea microorganismelor, ale acțiunii acestora, stabilirea surselor de infecții, controlul calitativ și cantitativ al produselor cosmetice, controlul activității unui conservant și respectarea unor condiții igienice generale pentru prepararea produselor cosmetice.

Fontana. M. Parf. Cosm. Sav. France 2 nr. 6 1972 p. 259–266

Noi tipuri de fixativi pentru păr avînd proprietăți semipermanente. Lacurile fixative pentru păr avînd în compoziția lor copolimeri ai titanatilor organici și polimeri dimetilsiliconici au fost verificate cu bune rezultate în industria cosmetică.

Sanda. F. Parf. Cosm., Sov. France, nr. 5, 1972 p. 229–228

Substanțe alfactice cu miros de jasmin. Sînt prezentați componenții uleiurilor din florile de jasmin și biogeneza compușilor chimici: jasmone, lactone, jasmonate, hexil și amil aldehidele cinamice, hexilbenzalcetonă, furfuriliden heptanolul.

Se stabilește relația dintre mirosul și structura componenților chimici.

Van derben A. Parf. Cosm., Sav. France, nr. 9, 1972, p. 356–368.

DETERGENȚI. SĂPUN

Noi detergenți biodegradabili. S-au sintetizat noi detergenți biodegradabili sub formă de soluții menagere, pulberi pentru spălat și agenți activi de suprafață neionici pentru uz industrial. Acești detergenți sînt eteri sulfatați ai unor amestecuri de alcooli grași avînd în compoziție 67% alcooli C_{12} și 33% alcooli C_{15}.

* * * Chimie actualites nr 1483/1972 p. 16.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 40.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere: Calea Plevnei nr. 139, cont 640.301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

IPRAN

UN BILANȚ POZITIV

ENGINEERING LA EXPORT

Institut de proiectare cu experiență de 25 de ani în domeniul industriei chimice anorganice și îngrășămintelor, este cunoscut și în afara granițelor prin calitatea lucrărilor sale de engineering.
Anul 1972 a marcat cu succes contribuția IPRAN în activitatea de export de instalații chimice românești prin proiectele elaborate și asistența tehnică acordată pentru o serie de lucrări.

Astfel :

În TURCIA

- La Samsun a fost dată în funcțiune o instalație de acid sulfuric din pirite cu o capacitate de 215 000 t/an în baza licenței LURGI-R.F.G.

- La Elazig a fost dată în funcțiune o instalație de superfosfat simplu granulat cu o capacitate de 220 000 t/an în baza unui procedeu propriu.

În IRAN, la începutul lunii decembrie s-au terminat lucrările de montaj și urmează să intre în probe o uzină de sodă cu o capacitate de 60 000 t/an, la Shiraz.

În R. A. E.

- La El-Mex, se află într-o fază finală de execuție uzina de sodă cu o capacitate de 100 000 t/an.

- La Abu Zabaal, s-a încheiat un contract pentru o instalație de acid sulfuric și oleum cu o capacitate de 100 000 t/an, în cooperare cu firma Chemiebau — R.F.G.

- În prezent specialiști ai institutului își desfășoară activitatea de consulting în CHILE, un contract de durată fiind încheiat în această țară cu CORFO, pentru un studiu de fezabilitate privind dezvoltarea industriei de îngrășăminte cu fosfor.

- Numeroase tratative în diferite țări deschid perspectiva altor contracte.

- Un bilanț pozitiv al acestui an.

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

INSTITUTUL DE PROIECTARE TEHNOLOGICĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ANORGANICĂ ȘI ÎNGRĂȘĂMINTE

BUCUREȘTI — Str. Mihail Eminescu 19-21 Sect. I — Tel. 11.79.40 Dir. 12.40.42 — Telex 01 11 83

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone: 13.98.83—14.75.35
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adressée au marche roumain en pleine évolution

ABONAȚI-VĂ

PENTRU

ANUL

1973

LA

REVISTA DE CHIMIE

LEI 160 (apariție lunară)

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, București, Calea Plevnei nr. 139, Sectorul VII, telefon 49.59.25 în contul de virament nr. 640.301.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala sectorului I.

Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenți etc. lei 30.

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE

«BORZEȘTI»

ROMÂNIA

INDUSTRIEGRUPPE FÜR PETROCHEMIE — BORZEȘTI

Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — jud. Bacău — România

Telex: 021518; Ruf: 1400, 1401

liefert an interessierte Firmen

A L K Y L A M I N E

in folgenden Sortimenten:

- MONOMETHYLAMIN • DIÄTHYLAMIN • TRIÄTHYLAMIN • ISOPROPYLAMIN • MONOMETHYLAMIN • DIMETHYLAMIN • TRIMETHYLAMIN

mit verschiedensten Einsatzbereichen

- Herstellung von Insektiziden und Insektifungiziden (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimefox, Simazin usw.);
- Herstellung von Lösungsmitteln (N-Methyl-2-Pirolydon, Mono-und Dimethylformamid, Dimethylazetylamid usw.);
- Hilfstoffe für die Arzneimittelherstellung (Meperidon, Analgetika, Herstellung des Koffeins, Cholinchlorid usw.);
- Herstellung anionischer Waschmittel und Ionenaustauscher
- Emulsionsmittel;
- Herstellung von Farbstoffen (Hilfstoffe für Alizarin, „METIL-G"-Säure);
- Polymere und Polymerisationskatalysatoren, Chemiefasern usw.;
- Photographische Substanzen;
- Vulkanisierbeschleuniger aus der Diokarbamat-Reihe;
- Herstellung quaternärer Ammoniumsalze;
- Korrosionshemmende Mittel usw.

DER TRANSPORT ERFOLGT SOWOHL IN KESSELWAGEN DES VERKÄUFERS ALS AUCH MIT DEN, VOM VERKÄUFER ZU VERFÜGUNG GESTELLTEN MITTELN.

Weitere Einzelheiten über Angebot und andere Informationen erhalten Sie von Auslandsvertretern in:

RUMÄNIEN: „CHIMIMPORT" — Staatsunternehmen für Aussenhandel — Bukarest — 10, Bd. Republicii — Ruf: 16.45.80; Telex: 184 — 185

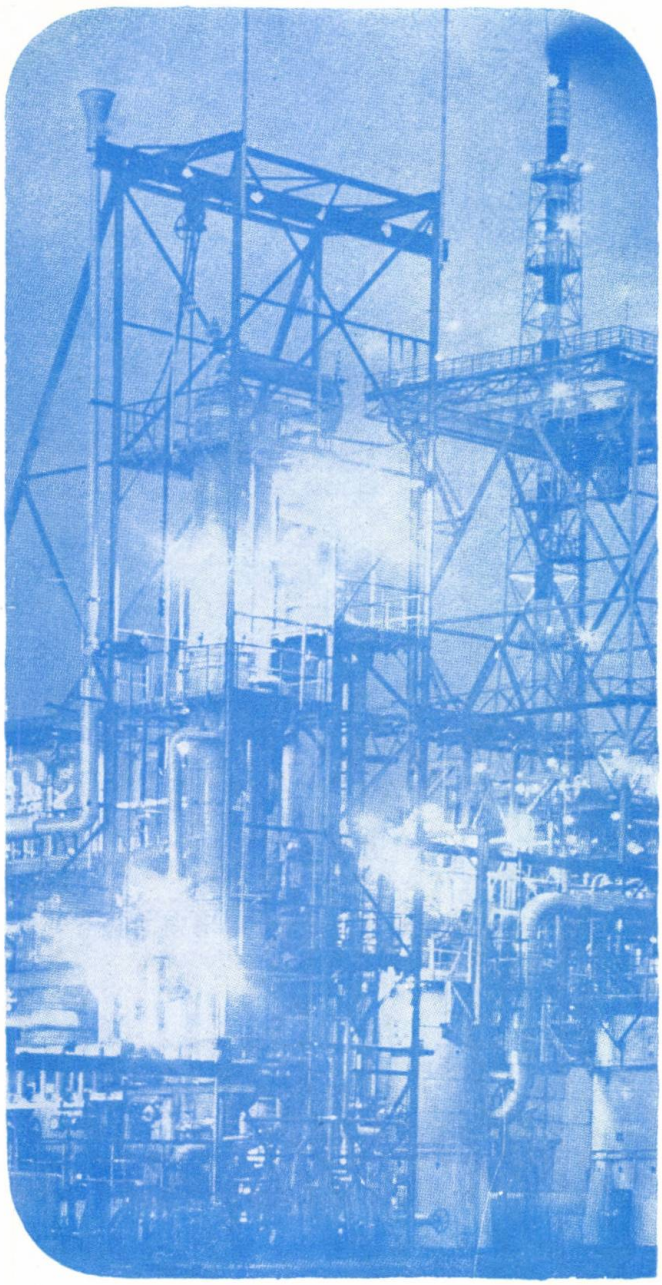
ENGLAND: ARCODE Ltd. — London E.c. 3 Plantation House — Mincing Lane Ruf: 01 — 6237074 Drahtanschrift: — Tenchim London E.c. 3 Telex: 883476

FRANKREICH: DECOFRA — 22 Rue d'Agnesseau, Paris 8e Telex: 28598 Decochim Ruf: 2652627 — 2652720

ITALIEN: ROMITAL S.r. 1. — 20032 CORMANO — MILANO Via De Giovi 6 Telex: 31451 Ruf: 9295221 — 9295331

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND: CONTI-CHEMIE — G.m.b.H. Zürich-Haus am Opernplatz Frankfurt/Main Telex: 414846 Ruf: 723454

sowie bei allen Wirtschaftsabteilungen der Botschaft RUMÄNIENS in Ihrem Land oder direkt bei G.I.P. BORZEȘTI — DIRECȚIA COMERCIALĂ



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU

Str. Gh. Doja nr. 300. Telefon : 5614—5620
Adresa telegrafică: AZOMUREȘ Telex: 035—246

AZOT

Produce și livrează :

Azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%

AMONIAC TEHNIC
OXIGEN TEHNIC

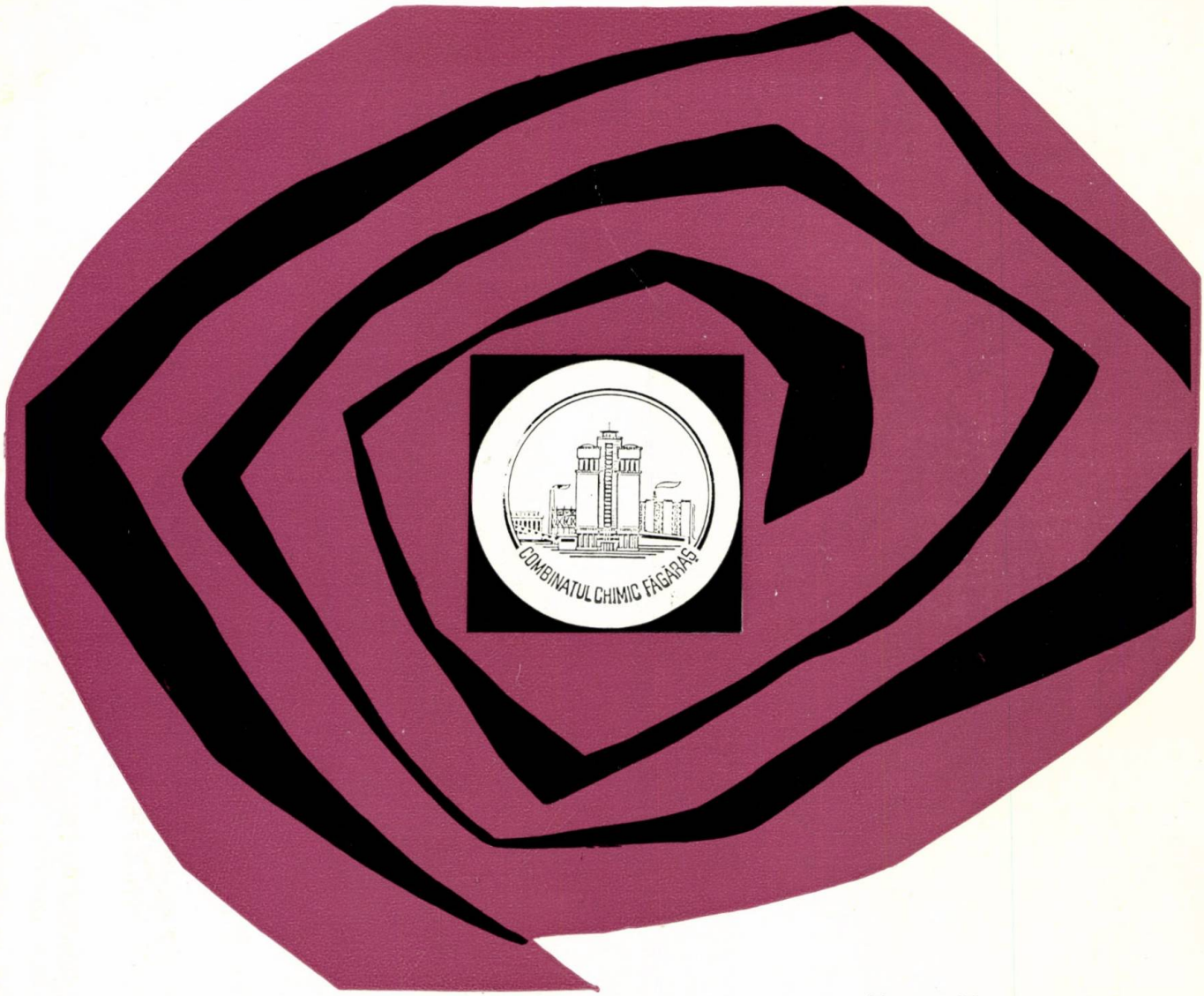
T G. M U R E Ș

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — BUCUREȘTI

ORAŞUL VICTORIA — JUD. BRAŞOV
Str. Aleea Uzinei nr. 8 tel. interurban 3

Livrează:

- Amoniac
- Acid azotic 98% şi 53%
- Sulfat şi hidrat de hidrazină
- Bicarbonat de amoniu tehnic
- Bicarbonat de amoniu alimentar
- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (oleum)
- Acid sulfuric pentru acumulatori
- Sulfit de sodiu tehnic anhidru şi cristalizat
- Sulfit de sodiu cristalizat pentru uz fotografic
- Metanol de sinteză
- Formaldehidă tehnică
- Paraformaldehidă
- Hexametilentetramină tehnică
- Hexametilentetramină farmaceutică
- Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului Urelit P, C, R)
- Răşini ureoformaldehidice pentru impîsliturі de sticlă (Urelit I.S.)
- Răşini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)
- Răşini furanice pentru miezuri de turnare
- Schimbători de ioni:
- Vionit CS-3 — cationit puternic acid
- Vionit CC-1 — cationit slab acid.
- Vionit AT-1 — anionit puternic bazic
- Vionit AS-1 — anionit mediu bazic
- Nitroceluloze:
  - N.C. umectată cu etanol (E. 510, E. 620, E. 730, E. 950, E. 1140)
  - N.C. plastifiată pentru lacuri
  - N.C. pigmentată: albă, galbenă, albastră, verde, roşie şi neagră
  - N.C. pentru celuloid
  - N.C. pentru explozivi minieri



COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

Telefon 1520
Telex 012282

LIVREAZĂ:

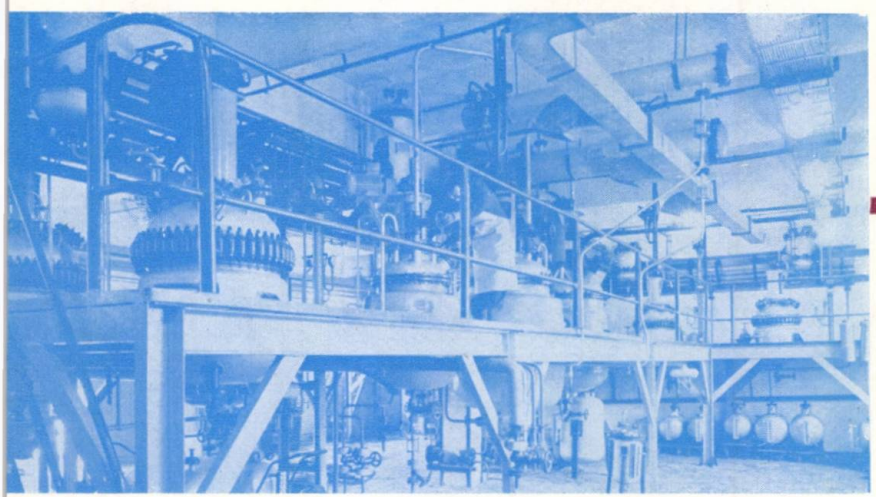
- amoniac 99,8%
- amoniac soluție 25%
- acid azotic 50%
- acid azotic 98%
- oxigen tehnic
- nitrocalcar 22—28% N2
- azotat de amoniu
- azotat de amoniu-îngrășământ 28—34,5% N2
- azotat de zinc
- azotat de sodiu tehnic
- azotit de sodiu tehnic
- sulfat de amoniu tehnic
- sulfit de sodiu tehnic
- anilină tehnică
- rezorcină-praf sau granule
- amestecuri de formare formofenolice tip: N, NC, NP, E, T, FAF2, fenocord, fenoplast C
- rășini rezolice tip: lacuri fenolform-aldehidice, fenoplac, rășini fenolice PFL, frigofen, plasten, rășină fenolică SR, RSA etc.
- rășină novolac-tip: I, II, novolac cu alcool etc.
- aminoplast-praf sau granule
- nitrobenzen tehnic
- metadinitrobenzen tehnic
- mononitroclorbenzen
- paranitroclorbenzen tehnic
- dinitroclorbenzen tehnic
- ortonitrotoluen tehnic
- paranitrotoluen tehnic
- alfanitronaftalină tehnică
- fenol
- nitox 14
- dibutox
- acid benzen sulfonic
- calora
- explozivi industriali
- fitil de amorsare
- obiecte industriale presate din aminoplast și amestecuri de formare formofenolice

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—FĂGĂRAȘ

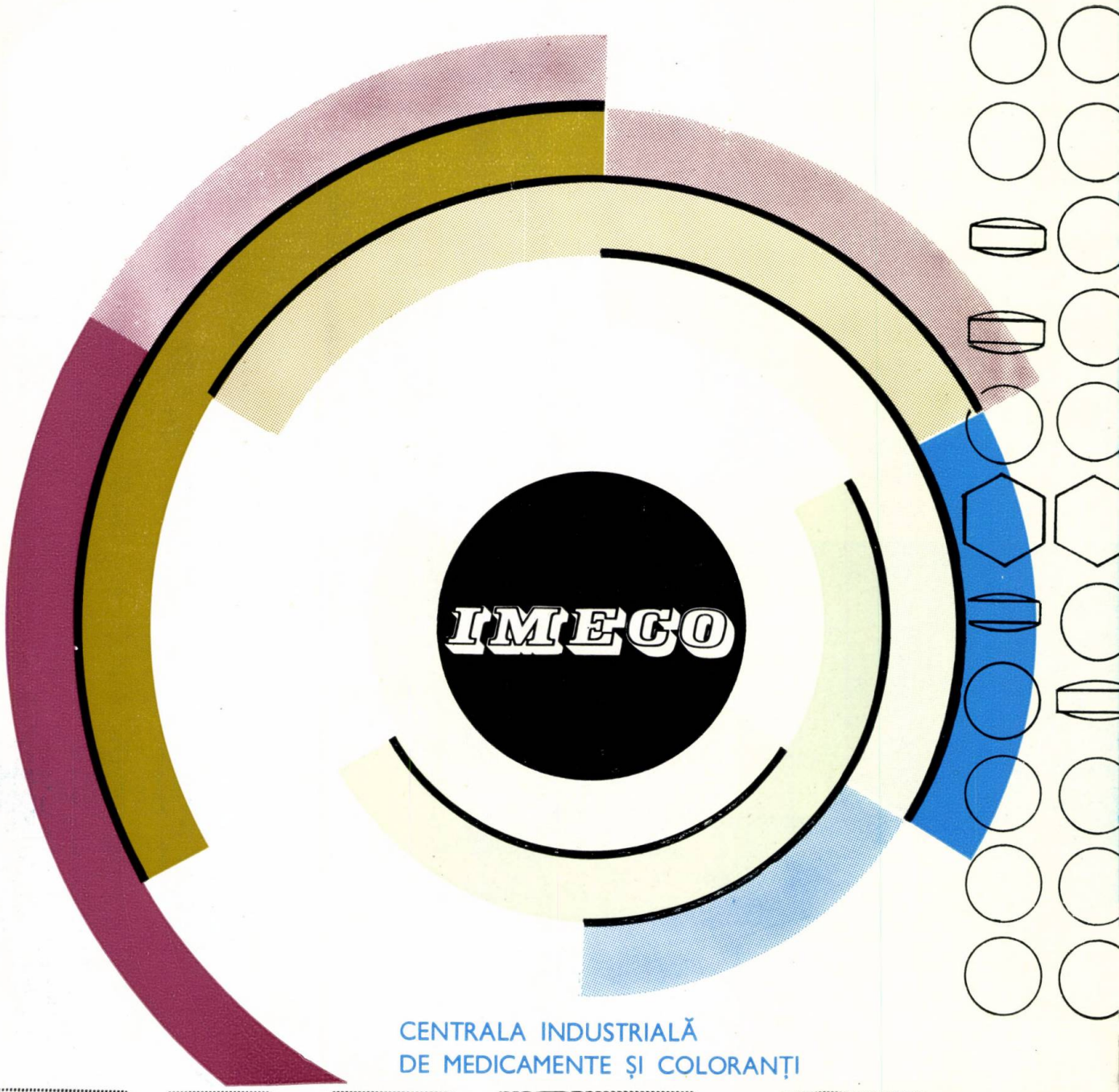
FABRICA CHIMICĂ „SINTOFARM"

Introduce produse noi și va amplifica producția pentru:

- PARACETAMOL — analgezic cu efecte secundare diminuate comparativ cu FENACETINA
- CICLAMAT DE SODIU — edulcorant în dieta diabeticilor, înlocuitor al ZAHARINEI
- STRALEX — înălbitori optici pentru industria hîrtiei, industria textilă și detergenți
- REACTIVI DE ÎNALTĂ PURITATE — pentru industria electrotehnică și electronică



SF SINTOFARM



CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI

IMECO

BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea Nr. 246 — Sector 4; Telefon: 12 01 72
Telex: 01 14 48

EXPORT

— Medicamente
— Coloranți
— Reactivi
— Substanțe chimico-farmaceutice
— Cosmetice

IMPORT

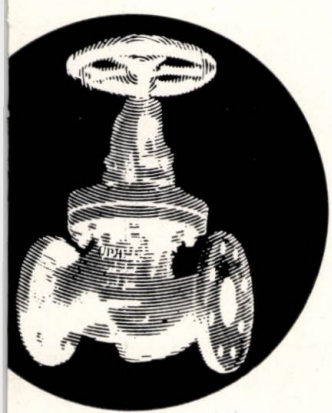
— Substanțe farmaceutice
— Intermediari pentru fabricarea coloranților
— Uleiuri eterice pentru fabricarea cosmeticelor

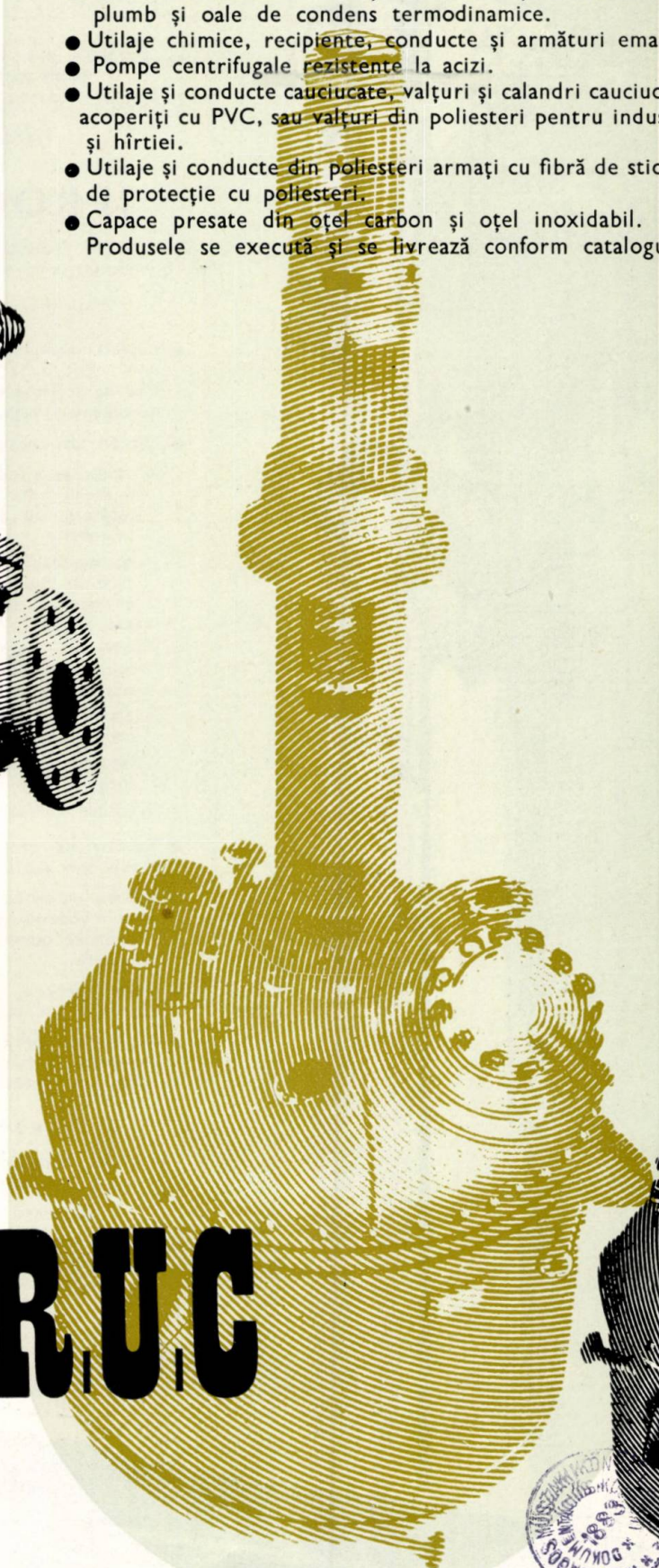
UZINA DE PROTOTIPURI ŞI REPARAŢII DE UTILAJ CHIMIC

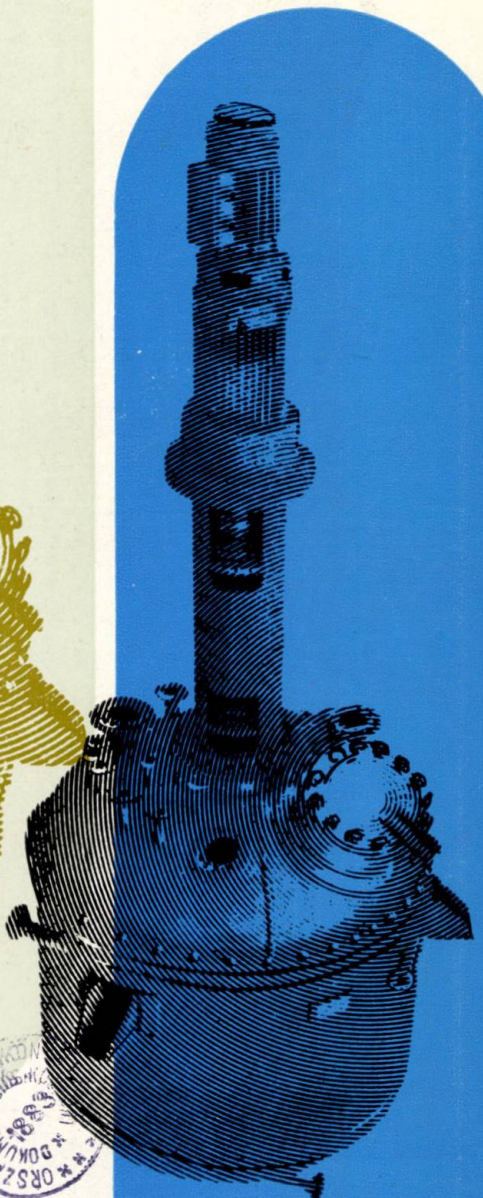
PRODUCE:

- Utilaje chimice — prototipuri, unicate şi piese de schimb pentru tot felul de recipiente cu şi fără presiune din oţel carbon, plumbuite omogen sau căptuşite cu tablă de plumb, cauciucate sau ebonitate sau cu protecţie anticorosivă din poliesteri armaţi cu fibră de sticlă, din oţel inoxidabil şi anticorosiv de tipul Cr.Ni 18/8 şi Cr.Ni.Mo 18/8/2, din oţel refractar sau din aluminiu şi aliajele sale.
- Armături industriale din oţel inoxidabil şi anticorosiv, robineţi din plumb şi oale de condens termodinamice.
- Utilaje chimice, recipiente, conducte şi armături emailate antiacid.
- Pompe centrifugale rezistente la acizi.
- Utilaje şi conducte cauciucate, valţuri şi calandri cauciucaţi, ebonitaţi, acoperiţi cu PVC, sau valţuri din poliesteri pentru industria celulozei şi hîrtiei.
- Utilaje şi conducte din poliesteri armaţi cu fibră de sticlă şi acoperiri de protecţie cu poliesteri.
- Capace presate din oţel carbon şi oţel inoxidabil.

Produsele se execută şi se livrează conform catalogului.



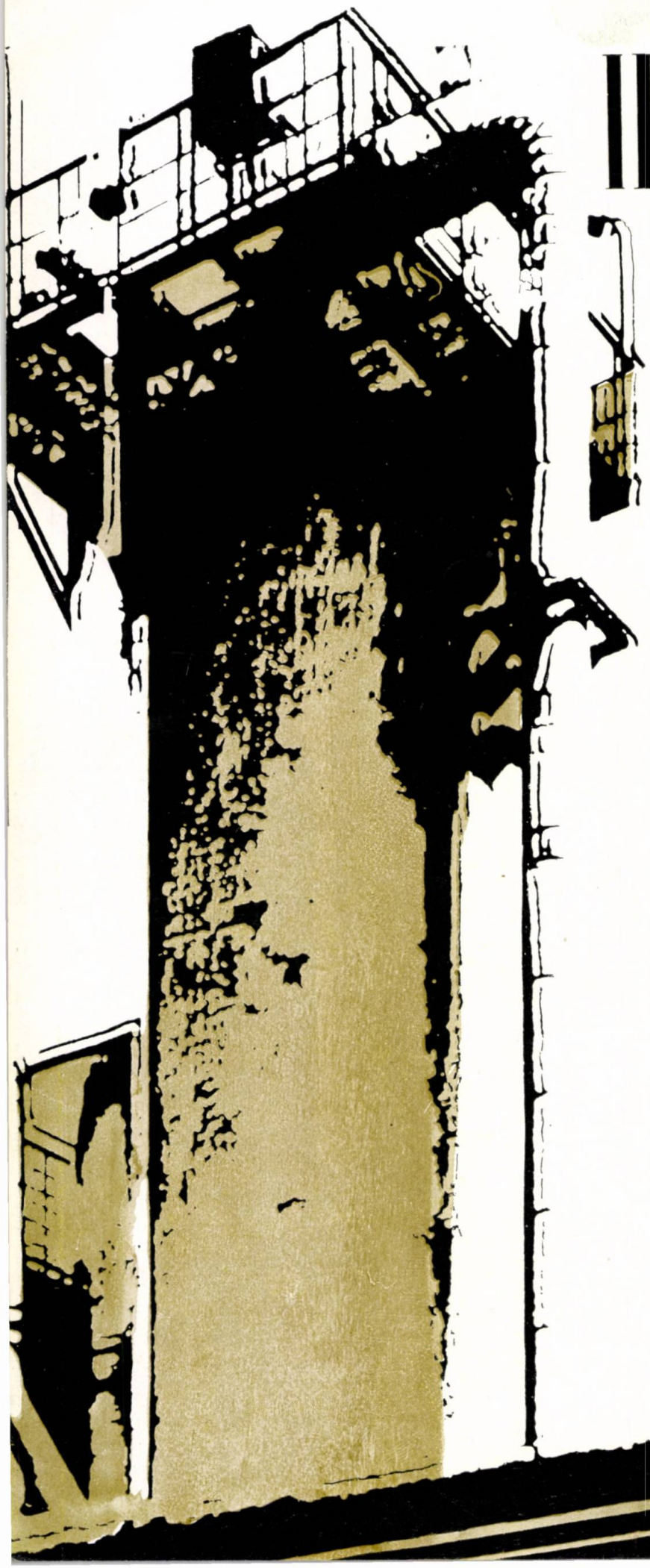




U.P.R.U.C

FĂGĂRAŞ
ROMÂNIA

STR. ILENI Nr. 1



IPROCHIM

La dispoziția dvs. o bogată și multilaterală experiență în

LUCRĂRI DE INGINERIE CHIMICĂ

realizate de

IPROCHIM

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică, Organică și Petrochimică

BUCUREȘTI — ROMÂNIA

- Lucrări complete pentru realizarea unei investiții, la elaborarea — în calitate de proiectant general — a întregii documentații tehnice
- Lucrări de consulting constînd din:
  - — studierea condițiilor economice și financiare din țara beneficiarului în legătură cu fundamentarea unor investiții;
  - — analizarea posibilităților de exploatare a unor rezerve naturale și energetice, ca și a unor materii prime;
  - — schițarea profilului instalației chimice cu precizarea capacităților și a parametrilor economici optimi;
  - — elaborarea calculelor economico-comerciale;
  - — întocmirea caietelor de sarcini tehnice;
  - — analize comparative de oferte etc.
- Lucrări de proiectare pe bază de Know-how sau licențe ale clientului
- Lucrări de sistematizare sau modernizare în vederea realizării unei eficiențe economice sporite la instalații chimice existente
- Studii pentru fundamentarea unor investiții noi, studii de fezabilitate etc.
- Lucrări de asistență tehnică — montaj și punere în funcțiune. Pentru orice informații specifice adresați-vă la:

PETROM

Bd. Nicolae Bălcescu 22

Telefon; 15 69 64; Telex: 374

București — România

IPROSIN

INSTITUTUL DE PROIECTĂRI PENTRU
INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ
DE SINTEZĂ MEDICAMENTE ȘI FIBRE
SINTETICE

BUCUREȘTI – ROMANIA
Bd. Republicii nr. 32
Telefon: 16 40 50
Telex: 01183741

ACID BENZOIC
BENZOAT DE SODIU
ACID SALICILIC ȘI
BIOXID DE CARBON

INSTALAȚII
DE CONDIȚIONARE
MEDICAMENTE
ȘI SOLUȚII
INJECTABILE

MEDICAMENTE
ANTITUBERCULOASE
ANTIPIRETICE
ANTIBIOTICE

BIOSTIMULATORI
INSTALAȚII
UNIVERSALE
ETC.

PRODUSE
ORGANICE
DE
SINTEZĂ

FIBRE CHIMICE:
POLIAMIDICE
($NYLON_6$)
REȚELE—CORD

RĂȘINI SINTETICE
PRODUSE PRELUCRATE
DIN MATERIALE PLASTICE
ANVELOPE, PLASTIFIANȚI,
DETERGENȚI
BIODEGRADABILI

COLORANȚI
ȘI INTERMEDIARI
SOLVENȚI
ORGANICI

NEGRU DE FUM
SEMIACTIV, ACTIV
DE ÎNALTĂ ABRAZIUNE
ACETILENĂ DIN CARBID
CLEI DE OASE ȘI GELATINĂ
LACURI, ULEIURI
ȘI VOPSELE

FIBRE POLINITRILACRILICE
FIRE ȘI FIBRE POLIESTERICE
FIRE ȘI FIBRE CELULOIDICE

MEDICAMENTE DE UZ UMAN
ȘI VETERINAR
PRODUSE DE SINTEZĂ
VITAMINE, SULFAMIDE

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC

USAS

NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric reactiv
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Cenuşi de pirită cu 52% Fe
- Acid fosforic
- Acid fluosilicic
- Criolit
- Fluorură de aluminiu tehnică
- Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

- Superfosfat concentrat granulat 42—47% P_2O_5
- Superfosfat simplu pulbere 18—20% P_2O_5
- Superfosfat simplu granulat 18—20% P_2O_5
- Termofosfaţi furajeri

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

POLICOLOR

AZUR

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ȘI VOPSELE

SIN-TEZA

SOLVENTUL

1973 APR 2

Produce prin unitățile sale:

- UZINA POLICOLOR — București, Bd. Ion Șulea nr. 309
- UZINA SINTEZA — Oradea, str. Chimiei nr. 3—7
- UZINA AZUR — Timișcara, str. Peneș, Curcanul nr. 5
- UZINA SOLVENTUL — Timișoara, Spl. N. Titulescu nr. 31

EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR

Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane etc.

EMAILURI CU USCARE LA AER

Pentru industria mobilei, industria constructoare de mașini: automobile, tractoare, utilaje electrocasnice etc.

VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII

Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.

RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE

Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrarea în industria maselor plastice.

GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ

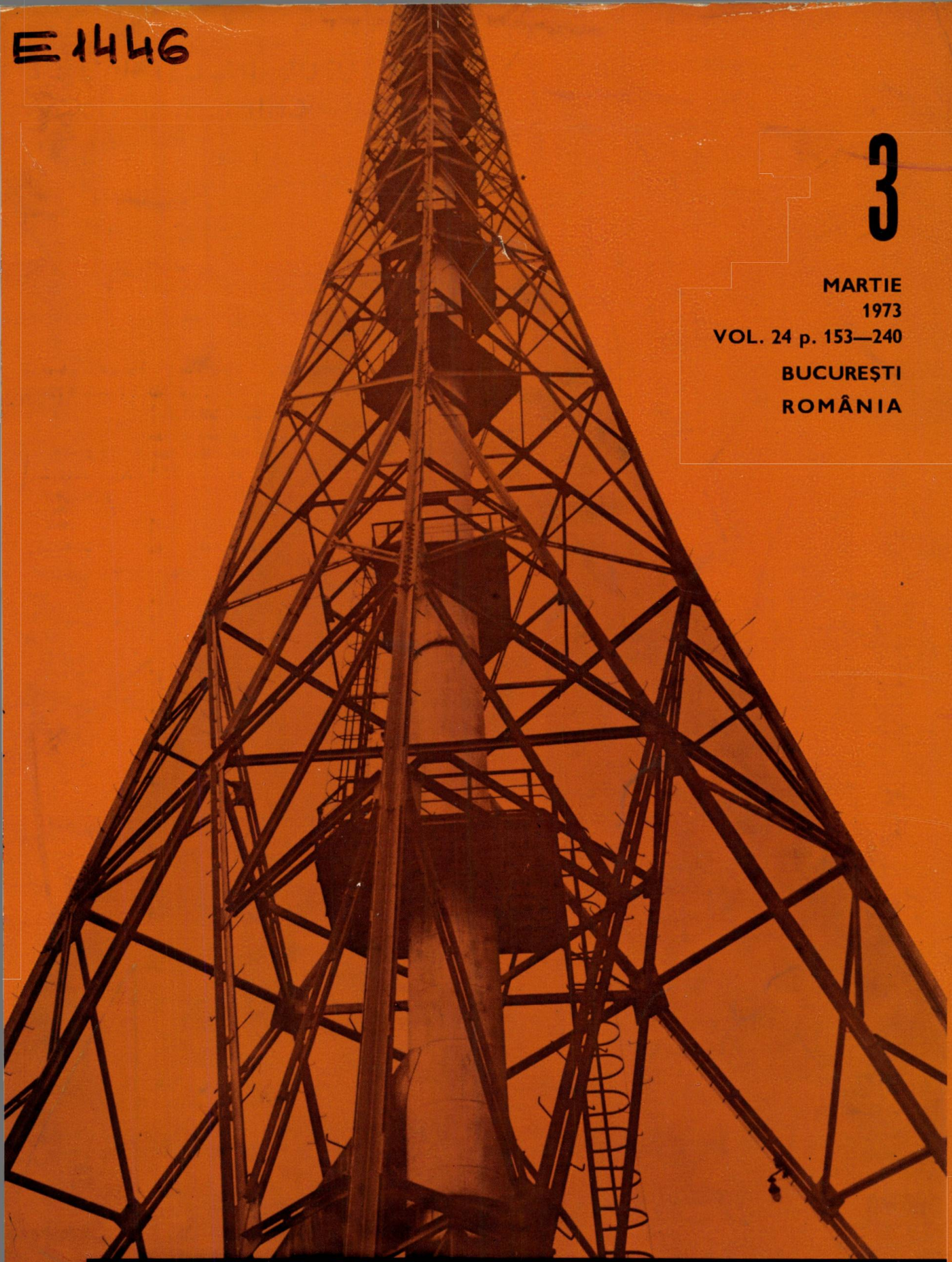
Aplicabile prin procedeul: imersie flow-coating, stropire.

CERNELURI DE TIPAR
DETERGENȚI
PRODUȘI AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ
PLASTIFIANȚI
SOLVENȚI

E 1446

3

MARTIE
1973
VOL. 24 p. 153—240
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



REVISTA DE CHIMIE

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE RM. VÎLCEA

Produce:

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

POLICLORURA DE VINIL OLTVIL® Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D, S 64—D, S 67—D S 70—D, S 72—D

INSECTICIDE

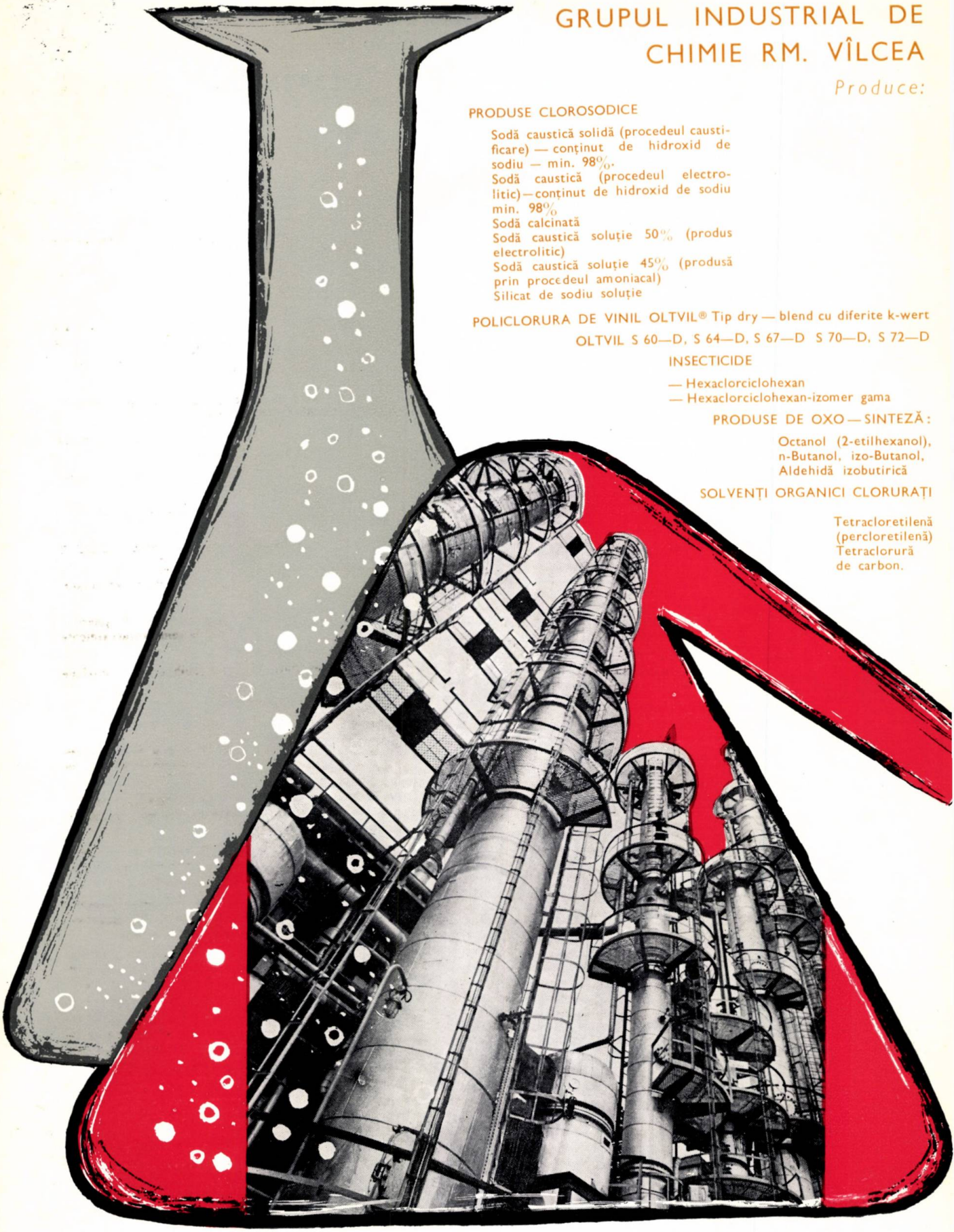
— Hexaclorciclohexan
— Hexaclorciclohexan-izomer gama

PRODUSE DE OXO — SINTEZĂ:

Octanol (2-etilhexanol), n-Butanol, izo-Butanol, Aldehidă izobutirică

SOLVENȚI ORGANICI CLORURAȚI

Tetracloretilenă (percloretilenă)
Tetraclorură de carbon.



PRODUCĂTOR:

Grupul Industrial de Chimie — Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ⋄ Telex: 018416

EXPORTATOR:

CHIMIMPORT — BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16.06.36 ⋄ Telex: 184—185

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Nr. 3
MARTIE
VOL. 24
1 9 7 3

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

R. VÎLCEANU și I. NEAMȚIU 153—154 Contribuții la chimia acenaftenului. II. Considerații asupra sintezei acidului 1-acenaftenfosfonic

M. TUTOVEANU, C. CONSTANTINESCU, și V. MAEREAN 155—158 Noi semi- și tiosemicarbazide și produși de ciclizare

G. ANDREI, GH. ȘERBAN și C. FLORIȚA 159—162 Studiul cineticii reacției de dehidrogenare a *n*-butenelor în prezența vaporilor de apă pe catalizatori de tipul $Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - ZnO$

L. BEU și A. BALOG 163—164 Hidrazone tetrasubstituite

F. URSEANU, M. GHOERGHIU și L. INDREI 165—166 Colorant cationic de structură antrachinon- acridonică pentru fibre poliacrilonitrilice

FL. OPREA, M. IENCIU și N. PANAIT 167—172 Procesele fizico-chimice care au loc la prelucrarea electrotermică a nămolului roșu

M. R. PETRESCU și I. GEORGESCU 173—177 Obținerea fluorurii de amoniu de înaltă puritate folosită în industria electronică

E. DUTKAI 178—183 Contribuții la modelarea reactoarelor catalitice în strat fix

O. FLOAREA și GH. POPA 184—188 Presiuni de vapori și temperaturi de fierbere la soluții

A. D. IROD și R. MIHAIL 189—194 Metode optice de investigație a proceselor de transfer în ingineria chimică. II. Vizualizare cu trasori optici

G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU, FL. VASILIU și A. ZUDA 195—200 Influența unor factori interni asupra coroziunii oțelurilor inoxidabile în mediu apos la temperaturi ridicate

S. CONSTANTINESCU, L. BADIU și P. PETROVICI 201—204 Compatibilitatea dintre biocizi și inhibitorii de coroziune

CHIMIE ANALITICĂ

F. HARNAGEA 205—206 Determinarea izomerilor γ-HCH și p,p'-D.D.T., din duplitox prin metoda spectrofotometrică în infraroșu

V. GIURAN și R. DRĂGHICI 207—211 Considerații asupra determinării spectrofotometrice directe în ultraviolet a piridinei din aer, recoltată în diferiți solvenți

V. CROITORU și L. IARCA 212—215 Determinarea constantelor de ionizare ale indicatorilor galben-metanil și crisoidină, prin metoda spectrofotometrică utilizînd procedee grafice

I. PANOVICI și C. MANOLIU 216—219 Determinarea alcoolului izopropilic, a eterului isopropilic și a acetonei dintr-un amestec în prezența apei prin spectrofotometrie în infraroșu

R. TOMUȘ 220—221 Utilizarea PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftolul] și PAR [-1-(2-piridilazo)-2-rezorcinolul] la separarea și identificarea unor cationi prin cromatografie în strat subțire

GR. TEODORESCU 222—224 Metode de determinare pentru clorhidratul de N-ß-benzoiletilpiperidină. Caracteristicile spectrale în vizibil și în I.R. ale substanței ca atare și ale complexului

CRONICĂ
183, 188

PROGRESE ÎN CHIMIE
225

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
228

DOCUMENTARE
233

RECENZII
194, 211

CONTENTS

R. VÎLCEANU, I. NEAMȚIU

Contributions to Acenaphtene Chemistry. II. Considerations concerning the Synthesis of the 1-Acenaphtenephosphonic Acid 153

M. TUTOVEANU, C. CONSTANTINESCU, V. MAEREAN

New Semi- and Thiosemicarbozides and Cyclization Products 155

G. ANDREI, GH. ȘERBAN, C. FLORIȚA

A Study of the Dehydrogenation Reaction Kinetics of n-Butenes in the Presence of Water Vapours on Catalysts of the $Cr_2O_3-Fe_2O_3-ZnO$ Type 159

L. BEU, A. BALOG

Tetrasubstituted Hydrazones 163

F. URSEANU, M. GHEORGHIU, L. INDREI

A Cationic Dye with Anthraquinone-Acridonic Structure for Polyacrylonitrilic Fibres 165

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

The Physical and Chemical Processes Taking Place during the Electrothermic Processing of Red Mud..... 167

M. R. PETRESCU, I. GEORGESCU

The Obtention of High-Purity Ammonium Fluoride Used in the Electronic Industry 173

E. DUTKAI

Contributions to the Modelling of Catalytical Reactors in Fixed Layer..... 178

O. FLOAREA, GH. POPA

Vapour Pressures and Boiling Temperatures in Solutions 184

A. D. IROD, R. MIHAIL

Optical Investigation Methods of the Transfer Processes in Chemical Engineering . II. Visualization with Optical Tracers 189

G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU, FL. VASILIU, A. ZUDA

The Influence of Some Internal Factors on the Corrosion of Stainless Steel in Aqueous Medium at High Temperatures 195

S. CONSTANTINESCU, L. BADIU, P. PETROVICI

The Compatibility of Biocides and Corrosion Inhibitors 201

R. Vîlceanu, I. Neamțiu: **Contributions to Acenaphtene Chemistry. II. Considerations concerning the Synthesis of the 1-Acenaphtenephosphonic Acid**

In view of the uses of the 1-acenaphtenephosphonic acid as a herbicide and growth stimulator, its synthesis presents an outstanding interest. The optimum conditions were studied of the Michaelis, Bekker-type reaction, in the particular case of acenaphtene. A series of new acenaphtenephosphonates important intermediates in the synthesis of the 1-acenaphtenephosphonic acid have been synthesized. It has been found that the best yields in 1-acenaphtenephosphonic acid are obtained in the case of the hydrolysis of the diethyl acenaphtenephosphate, which, in turn, is obtained in the most advantageous conditions. A synthesis method of soded dialkylphosphites allowing to obtain very good results is also explained.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 153
D.C. 547.678. 2 153

G. Andrei, Gh. Șerban, C. Florița: **A Study of the Dehydrogenation Reaction Kinetics of n-Butenes in the Presence of Water Vapours on Catalysts of the Cr_2O_3—Fe_2O_3—ZnO Type**

The dehydrogenation reaction kinetics al low conversions by the technique of the continuous differential reactor has been studied.

Under the conditions of a constant activity of the catalysts of the $Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - ZnO$ type, the butadiene formation speeds have been determined in the temperature interval of 440—480°C and at the molar ratios of n-butenes/water vapours of 1 : 10—1 : 30.

The speed constants and the activation energy have been calculated for the catalyst studied.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 159
D.C. 547.313.4:542.941.8

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **The Physical and Chemical Processes Taking Place during the Electrothermic Processing of Red Mud**

The paper discusses the main physico-chemical processes taking place during the electrothermic processing of red mud obtained by the Bayer technology. Since this product contains valuable compounds especially in Al_2O_3 and Fe_2O_3 form, the red mud was treated by electrothermic way to obtain two liquid products: the cast iron and aluminous slag. These products can subsequently be processed by different technological flows to finally obtain high-quality cast irons or steel and alumina required in the electrolysis process.

On the basis of the chemism of metallurgical processes and of equilibrium diagrams from the system $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, are presented and interpreted the main stages of the formation process — the cast irons and the aluminous slags.

Particular attention is paid to the reduction phase of the oxides in the system Fe—O—C, to the behaviour of calcium aluminates in the solubilization processes and to the interactions of the alkaline solutions with bicalcic silicates.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 167
D.C. 669.712.1.001.68

E. Dutkai: **Contributions to the Modelling of Catalytical Reactors in Fixed Layer**

The analytical expression of the staying time distribution in a catalytical reactor in fixed layer has been established by solving the differential equation of the mass balance in non-stationary flowing regime with the total displacement dispersed axially and radially. For scale transposition, the equality of the average and dispersion of the distribution of staying times in the model reactor and the prototype is suggested.

Rev. Chim. 24, nr. 3, 1973. p. 178
D.C. 66.023.23.001.57

O. Floarea, Gh. Popa: **Vapour Pressures and Boiling Temperatures in Solutions**

The purpose of the paper is to obtain, starting from the consideration of the existence of an electrostatic field dependent on concentration, some more precise calculus relations for vapour pressures and boiling temperatures, in the case of strong electrolyte solutions in polar solvents. The general equation is thus obtained which determines for the solutions with non volatile solvents, the influence of concentration on the dependence of vapour pressure on temperature. By particularizing the general equation, one obtains quantitative calculus relations for the vapour pressure and for the increase of the boiling point in the case of strong electrolyte solutions.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 184
D.C. 536.423.15

ANALYTICAL CHEMISTRY

F. HARNAGEA

Determination of the γ-HCH and p,p'-D.D.T. Isomers from Duplitox by the I.R. Spectrophotometric Method.. 205

V. GIURAN, R. DRĂGHICI

Considerations concerning the Direct U.V. Spectrophotometric Determination of Air Pyridine Taken from Different Solvents 207

V. CROITORU, L. IARCA

Determination of the Ionization Constants of the Yellow-Methanyl and Chrysoidine Indicators by the Spectrophotometric Method Using Graphical Processes 212

I. PANOVICI, C. MANOLIU

Determining the Isopropylic Alcohol of Ether and Acetone in a Mixture in the Presence of Water by I.R. Spectrophotometry 216

R. TOMUŞ

The Use of PAN (1-(2-Pyridilazo)-2-2 Naphtol and PAR (-1-(2-Pyridilazo)-2-Rezorcinol) on Separating and Identiyfing Some Cationites by Thin-Layer Chromatography 220

GR. TEODORESCU

Determination Methods for the N-ß-Benzoilethylpiperidine. The Spectral Visible and I.R. Characteristics of the Substance as such and of the Compound 222

A. D. Irod, R. Mihail: **Optical Investigation Methods of the Transfer Processes in Chemica Engineering. II. Visualization with Optical Tracers**

The optical mathods frequently used for the investigation of transfer processes in chemical engineering are critically exposed. Techniques are examined that allow the visualization by means of coloured tracers introduced or produced in the medium studied (chemical, electrochemical methods) and by means of some light reflecting tracers. Schemes for different optical arrangements are presented as well as considerations on the utilization conditions of the respective techniques and original photographs exemplifying. the visualization of some thermic and mass transfer processes.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 189
D.C. 66.015.23/·24

G. Mindru, A. Munteanu, E. Popescu, Fl. Vasiliu, A. Zuda: **The Infiuence of Some Internal Factors on the Corrosion of Stainless Steels in Aqueous Medium at High Temperatures**

The paper discusses the problem of the corrosion of austenitic stainless steels in aqeous medium at high temperature. The influence is examined of the thermic sensitizing treatment, of the carbon content in steel and of the surface preparation on corrosion.
It has been found that the thermic sensitizing treatment has no practical influence on general corrosion. The way of processing the surface markedly influences the corrosion behaviour. The corrosion speed for the pickled and passivated tests is about twice lower than the speed for mechanically polished tests. It has also been found that the corrosion speed increased with the carbon content.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 195
D.C. 620.193:669.14.018.8

V. Croitoru, L. Iarca: **Determination of the Ionization Constants of the Yellow-Methanyl and Chrysoidine Indicators by the Spectrophotometric Method Using Graphical Processes**

The values of the acidity and, respectively, basicity constants of two pH indicators i.e. methanyl yellow and chrysoidine have been calculated by using graphical processes.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 212
D.C. 543.41:543—43

СОДЕРЖАНИЕ

Р. ВЫЛЧАНУ, И. НЯМЦИУ

К вопросу химии аценафтена. II. Соображения относительно синтеза I-аценафтенфосфоновой кислоты 153

М. ТУТОВЯНУ, К. КОНСТАНТИНЕСКУ, В. МАЕРЯН

Новые полу и тиополукарбозиды и продукты циклизации 155

Г. АНДРЕЙ, Г. ШЕРБАН, К. ФЛОРИЦА

Изучение кинетики реакции дегидрогенирования *n*-бутенов в присутствии водяных паров на катализаторе типа Cr_2O_3—Fe_2O_3—ZnO 159

Л. БЕЮ. А. БАЛОГИУ. Л. ИНДРЕИ

Тетразамещенные гидразоны 163

Ф. УРСЯНУ, М. ГЕОРГИУ, Л. ИНДРЕИ

Катионовый краситель с антрахинон-акридоновой структурой для полиакрилонитрилового волокна 165

Р. Вылчану, И. Нямциу: **К вопросу химии аценафтена . II. Соображения относительно синтеза I-аценафтенфосфоновой кислоты**

По причине использования I-аценафтенфосфоновой кислоты в качестве гербицида и стимулятора растении, её синтез представляет особый интерес. Изучали оптимальные реакции типа Микаелис-Беккера в особом случае аценафтена. Синтетизировали ряд новых аценафтенфосфонатов, важные посредники в синтезе I-аценафтенфосфоновой кислоты. Констатировали что наилучшие выходы I-аценафтенфосфоновой кислоты получаются при гидролизе диэтилового аценафтенфосфоната, фосфонат который в свою очередь получается в самых выгодных условиях. Указывается также метод синтеза содированных диалкилфосфитов с очень хорошими результатами.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 153
Д. К. 547.678.2

Г. Андрей, Г. Шербан, К. Флорица: **Изучение кинетики реакции дегидрогенирования n-бутенов в присутствии водяных паров на катализаторе типа Cr_2O_3—Fe_2O_3-ZnO**

Изучали кинетику реакции по дегидрогенированию при малых конверсиях путем техники непрерывного дифференциального реактора.
В условиях постоянного действия катализаторов типа Cr_2O_3—Fe_2O_3—ZnO, определили скорости образования бутадиена, в интервале температуры 440—480 °C и при молярном отношении n-бутены/водяной пар в 1:10—1:30. Для изучаемого катализатора вычислили постоянные по скорости и активационной энергии.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 159
Д. К. 547.313.4:542.941.8

ФЛ. ОПРЯ, М. ИЕНЧУ, Н. ПАНАИТ
Физико-химические процессы которые имеют место при электротермической переработке красного шлама 167

М. Р. ПЕТРЕСКУ, И. ЖЕОРЖЕСКУ
Получение фтористого аммония высокой чистоты применяемого в электронной промышленности 173

Е. ДУТКАЙ
К вопросу моделирования каталитических реакторов на фиксированном слое 178

О. ФЛОАРЯ, Г. ПОПА
Паровое давление и температуры кипения у растворов 184

А. Д. ИРОД, Р. МИХАЙЛ
Оптические методы исследования процессов перемещения в химической инженерии. II. Видимость с оптическими индикаторами 189

Г. МЫНДРУ, А. МУНТЯНУ, Е. ПОПЕСКУ, ФЛ. ВАСИЛИУ, А. ЗУДА
Аспекты по влиянию ряда внутренних факторов на коррозию нержавеющих сталей в водной среде при высокой температуре 195

С. КОНСТАНТИНЕСКУ, Л. БАДИУ, П. ПЕТРОВИЧ
Совместимость между биоцидами и ингибиторами коррозии 201

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. ХАРНАДЖА
Определение изомеров γ-HCH и p,p′-D.D.T из дуплитокса И. К. спектрофотометрическим методом 205

В. ДЖУРАН, Р. ДРЭГИЧ
Соображения по прямому У. Ф. спектрофотометрическому определению пиридина из воздуха собранного различными растворителями 207

В. КРОИТОРУ, Л. ЯРКА
Определение ионизационных постоянных индикаторов желтого-метанила и хризоидина, спектрофотометрическим методом применяя графические способы 212

И. ПАНОВИЧ, К. МАНОЛИУ
Определение изопропилового спирта эфира и ацетона из смеси в присутствии воды путем И. К. спектрофотометрии 216

Р. ТОМУШ
Применение ПАН (1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и ПАР (-1-(2-пиридилазо)-2-резорцинол) при отделении и идентифицировании ряда катионитов путем тонкослойной хроматографии 220

ГР. ТЕОДОРЕСКУ
Методы по определению хлоргидрата N-B-бензоилэтилпиперидина. Спектральные характеристики видимые и в И. К. спектре вещества как таковое и также комплекса 222

Ф Л. О п р я, М. И е н ч у, Н. П а н а и т: **Физико-химические процессы которые имеют место при электротермической переработке красного шлама.**

В работе обсуждаются главные физико-химические процессы которые происходят при электротермической переработке красного шлама, получаемого при технологии Байера. Так как этот продукт содержит ценные соединения, в особенности в виде Al_2O_3 и Fe_2O_3, в проведенном изучении имели ввиду обработку красного шлама электротермическим путем с получением двух жидких продуктов: чугун и глиноземный шлак; эти продукты могут быть посже переработаны по различным технологическим потокам получая чугун высшего качества или сталь и глинозем необходимый для процесса электролиза. На основание химизма металлургических процессов и диаграмм равновесия из системы $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ приводятся и интерпретируются основные этапы из процесса образования — чугуна и глиноземных шлаков. Особенным образом изучается фаза восстановления окисей в системе Fe—O—C, поведение алюминатов кальция в процессах растворимости и взаимодействия щелочных растворов с двукальциевыми силикатами.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 167
Д. К. 669.712.1.002.68

Е. Д у т к а й: **К вопросу моделирования каталитических реакторов на фиксированном слое**

Устанавливается аналитическое выражение распределения времени стоянки в каталитическом реакторе в фиксированном слое путем решения дифференциального уравнения массового баланса в режиме нестационарного течения с общим перемещением с осевой и радиальной дисперсией. Для переноски на маштаб предлагают равенство средней величины и дисперсии распределения времени стоянки в модельном реакторе и в прототипе.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 178
Д. К. 66.023.23.001.57

О. Ф л о а р я, Г. П о п а: **Паровое давление и температуры кипения у растворов.**

Исходя из соображения существования электростатического поля зависимого от концентрации, в этой работе пытаются получить ряд более точных расчетных отношений для паровых давлений и температур кипения, в случае крепких растворов электролитов в полярных растворителях. Таким образом получается общее уравнение которое определяет, для растворов с неиспаряющимися растворителями, влияние концентрации на зависимость парового давления и температуры. Путем применения общего уравнения получают количественные расчетные отношения для парового давления и для повышения точки кипения в случае растворов крепких электролитов.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 184
Д. К. 536.423.15

А. Д. И р о д, Р. М и х а й л: **Оптические методы исследования процессов перемещения в химической инженерии. II. Видимость с оптическими индикаторами.**

Излагаются критически оптические методы применяемые часто в исследовании процессов перемещения в химической инженерии. Рассматриваются техники которые позволяют видеть при помощи окрашенных индикаторов введенных или произведенных в окружающей среде (химические, электрохимические методы) и при помощи индикаторов которые отражают свет. Даются схемы для различных оптических устройств, соображения относительно условий применения соответствующей техники, оригинальные фотографии, показывая на примерах видимость ряда процессов по термическому и массовому перемещению.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 189
Д. К. 66.015.23/.24

Г. М ы н д р у, А. М у н т я н у, Е. П о п е с к у, Ф л. В а с и л и у, А. З у д а: **Аспекты по влиянию ряда внутренних факторов на коррозию нержавеющих сталей, в водной среде при высокой температуре.**

В статье обсуждается вопрос коррозии аустенитовых нержавеющих сталей в водной среде при высокой температуре. Расматривается влияние термической обработки на чувствительность, содержание углерода в стали и подготовки поверхности на коррозию. Констатировали что термическая обработка на чувствительность практически не влияет на общую коррозию. Способ переработки поверхности заметно влияет на поведение при коррозии. Скорость коррозии для протравленных и пассивизированных проб, приблизительно в 2 раза меньше чем скорость у проб полированных механически. Констатировали также что скорость коррозии увеличивается с содержанием углерода.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 195
Д. К. 620.193:669.14.018.8

В. К р о и т о р у, Л. Я р к а: **Определение ионизационных постоянных индикаторов желтого-метанила и хризоидина, спектрофотометрическим методом применяя графические способы.**

Расчитали величины постоянных кислотности соответственно и щелочности двух индикаторов pH желтого-метанила и хризоидина, применяя графические способы.

Rev. Chim. **24**, nr. 3 1973, p. 212
Д. К. 543.41:543—43

INHALT

R. VÎLCEANU, I. NEAMȚIU

Beiträge zur Chemie des Azenaphtens .II. Erwägungen in bezug auf die Synthese der 1-Azenaphtenposphorsäure .. 153

M. TUTOVEANU, C. CONSTANTINESCU V. MAEREAN

Neue Semi- und Thiosemikarbazide und Zyklisierungserzeugnisse 155

G. ANDREI, GH. ȘERBAN, D. FLORIȚA

Untersuchung der Kinetik der Dehydrierungsreaktion der n-Butene in Anwesenheit von Wasserdampf auf die Katalysatoren Typ $Cr_2O_3-Fe_2O_3-ZnO$ 159

L. BEU, A. BALOG

Tetrasubstituierte Hydrazone 163

F. URSEANU, M. GHEORGHIU, L. INDREI

Kationienfarbstoff mit Anthrachinon-Akridininstruktur für Polyakrylnitrilfasern 165

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Bei der elektrothermischen Verarbeitung des roten Schlammes stattfindende physikalische und chemische Prozesse.. 167

M. R. PETRESCU, I. GEORGESCU

Gewinnung des hochreinen Ammoniumfluorids für die elektrotechnische Industrie 173

E. DUTKAI

Beiträge zur Modellierung der katalytischen Reaktoren in fester Schicht 178

O. FLOAREA, GH. POPA

Dampfdrücke und Siedetemperaturen bei Lösungen 184

A. D. IROD, R. MIHAIL

Optische Untersuchungsmethoden der Übertragungsprozesse im Chemieingenieurwesen .II. Sichtbarmachung mit optischen Tracern 189

G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU FL. VASILIU, A. ZUDA

Einfluss einiger internen Faktoren auf die Korrosion der rostfreien Stähle in wässrigem Medium bei hohen Temperaturen 195

S. CONSTANTINESCU, L. BADIU, P. PETROVICI

Verträglichkeit der Biosäuren und der korrosionshemmenden Mittel 201

R. Vîlceanu, I. Neamțiu: **Beiträge zur Chemie des Azenaphtens .II. Erwägungen in bezug auf die Synthese der 1-Azenaphtenphosphorsäure**

Nachdem die 1-Azenaphtenphosphorsäure als Herbizid und wachstumförderndes Mittel angewandt wird, ist ihre Synthese von besonderem Interesse. Es wurden die optimalen Bedingungen der Reaktion Typ Michaelis-Bekker für den besonderen Fall des Azenaphtens untersucht und eine Reihe neuer Azenaphtenphosphate, bedeutende Zwischenverbindungen für die Synthese der 1-Azenaphtenphosphonsäure gewonnen. Es wurde festgestellt dass die beste Ausbeute an 1-Azenaphtenphosphonsäure surch die Hydrolyse des Diäthyl- Azenaphtenphosphonats erzielt wird, ein Phosphanat, das seinerseits unter vorteilhaftesten Bedingungen gewonnen wird. Abschliessend wird ein Syntheseverfahren des dodierten Dialkylphosphate, das ebenfalls sehr gute Ergebnisse zeitigt, dargelegt.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 153
D.K. 547.678.2

G. Andrei, Gh. Șerban, C. Florița: **Untersuchung der Kinetik der Dehydrierungsreaktion der *n*-Butene in Anwesenheit von Wasserdampf auf Katalysatoren Typ Cr_2O_3 —Fe_2O_3 — ZnO**

Die Verfasser untersuchten die Kinetik der Dehydrierungsreaktion, bei geringer Konversion, durch die Technik des kontinuierlichen Differentialreaktors. Unter den Bedingungen einer kontinuierlichen Aktivität des Kata'ysators Typ $Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - ZnO$, wurde die Bildungsgeschwindigkeit der Butadiene im Temperaturbereich von 440—480°C und den Molarverhältnissen der *n*-Butene/Wasserdampf von 1 : 10—1 : 30 ermittelt. Für den untersuchten Katalysator wurden die Konstanten der Geschwindigkeit und Aktivierungsenergie berechnet.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 159
D.K. 547.313.4:542.941.8

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Bei der elektrothermischen Verarbeitung des roten Schlamms stattfindende physikalische und chemische Prozesse**

Behandelt werden die hauptsächlichen physikalischen und chemischen Prozesse, die bei der elektrothermischen Verarbeitung des roten Schlamms, der während der Bayer-Technologie anfällt, stattfinden. Da dieses Erzeugnis wertvolle Bestandteile enthält, vor allem in Form von Al_2O_3 und Fe_2O_3 wird der elektrothermischen Behandlung des roten Schlamms im Hinblick auf die Gewinnung von zwei flüssigen Erzeugnissen; Roheisen und aluminiumhaltige Schlacke, in besonderer Weise erörtert. Die so gewonnene Erzeugnisse können nachträglich durch verschiedene Verfahren zu hochqualitativem Gusseisen, Stahl oder Aluminiumoxyd für den Elektrolyseprozess verarbeitet werden. Aufgrund des Chemismus der metallurgischen Prozesse und der Gleichgewichtsdiagramme im System $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ werden die wichtigsten Bildungsetappen des Roheisens und der aluminiumhaltigen Schlacke dargelegt und ausgewertet. In vorrangiger Weise wird die Reduktionsphase der Oxyde im System Fe — O—C, das Verhalten der Kalziumaluminate während der Laugungsprozesse und die Wechselwirkungen der alkalischen Lösungen mit Dikalziumsilikate untersucht.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 167
D.K. 669.712.1.002.68

E. Dutkai: **Beiträge zur Modellierung der katalytischen Reaktoren in fester Schicht**

Es wird der analytische Ausdruck der Verteilung der Standzeit in einem katalytischen Reaktor in fester Schicht, durch die Lösung der Differentialgleichung der Massenbilanz, unter den Bedingungen des nichtstationären Flusses mit vollkommen dispergierter, axialer und radialer Versetzung festgelegt, Für eine verhältnisgetreue Übertragung wird eine Gleichheit des Druchschnitts und der Dispersie der Verteilung der Standzeiten im Modellreaktor und im Prototyp vorgeschlagen.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 178
D.K. 66.023.23.001.57

O. Floarea, Gh. Popa: **Dampfdrücke und Siedetemperaturen bei Lösungen**

Vom Vorhandensein eines, von der Konzentration abhängigen elektrostatischen Feldes ausgehendwurde die Ermittlung genauerer Berechnungsrelationen für die Dampfdrücke und Siedetemperaturen im Falle starker Elektrolytlösungen in polaren Lösungsmitteln angestrebt. Auf diesem Wege wurde eine allgemeine Gleichung aufgestellt, mit deren Hilfe, für Lösungen mit unverflüchtbaren Lösungsmitteln, der Einfluss der Konzentration auf die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur bestimmt werden kann. Durch Einzelbeziehung der allgemeinen Gleichung erhält man quantitative Rechnungsbeziehungen für den Dampfdruck und die Erhöhung des Siedepunktes für den Fall starker Elektrolytlösungen.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 184
D.K. 536.423.15

ANALYTISCHE CHEMIE

F. HARNAGEA

Nachweis der Isomere γ-HCM und p,p'-DDT in Duplitox durch die Infrarot-Spektrophotometriemethode 205

V. GIURAN, R. DRĂGHICI

Erwägungen in bezug auf die direkte spektrophotometrische Ultraviolettbestimmung des, in verschiedenen Lösungsmitteln der Luft entnommenen Pyridins.. 207

V. CROITORU, L. IARCA

Bestimmung der Ionisierungskonstanten der Indikatoren Methanylblau und Crisoidin durch die spektrophotometrische Methode und die Anwendung graphischer Verfahren 212

I. PANOVICI, C. MANOLIU

Bestimmung des Isopropylalkohols, des Äthers und des Azetons in einem Gemisch, in Anwesenheit von Wasser, durch Infrarot-Spektrophotometrie 216

R. TOMUS

Verwendung des PAN (1-(2-Pyridilazo)-2-2Naphtols und des PAR(1-(2-Pyridilazo)-2-Resorzinols) bei der Trennung und Bestimmung einiger Kationenaustauscher durch Dünnschichtchromatographie 220

GR. TEODORESCU

Bestimmungsmethode für das N-β-Benzoiläthylpiperidin-Chlorhydrat. Sichtbare Spektralkennzeichen in Infrarot des eigentlichen Stoffes und des Komplexes.. 222

A. D. Irod, R. Mihail: **Optische Untersuchungsmethoden der Übertragungsprozesse im Chemieingenieurwesen .II. Sichtbarmachung mit optischen Tracern**

In kritischer Weise werden die laufend angewandten optischen Methoden für die Untersuchung der Übertragungsprozesse im Chemieingenieurwesen dargelegt. In diesem Sinne werden Verfahren geprüft, die eine Sichtbarmachung mit Hilfe von eingeführten oder im untersuchten Medium gebildeten Farbtracern (chemische und elektrochemische Methoden) oder mit Hilfe von lichtreflektierenden Tracern ermöglichen. Die Arbeit umfasst Schemata für verschiedene optische Anordnungen, Erwägungen in bezug auf die Anwendungsbedingungen der betreffenden Verfahren, sowie eigene Aufnahmen zur Veranschaulichung der Sichtbarmachung einiger Prozesse der Wärme- und Massenübertragung.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 189
D.K. 66.015.23/.24

G. Mîndru, A. Munteanu, E. Popescu, Fl. Vasiliu, A. Zuda: **Einfiusses einiger internen Faktoren auf die Korrosion der rostfreien Stähle in wässrigem Medium bei hohen Temperaturen**

Die Verfasser behandeln das Problem der Korrosion austenitischer rostfreier Stähle in wässrigem Medium bei hohen Temperaturen. Es wird der Einfluss der Wärmebehandlung, des Karbongehalts im Stahl und der Oberflächenvorbereitung auf die Korrosion analysiert.

Es wurde festgestellt, dass die Wärmebehandlung für Oberflächenbeladung die allgemeine Korrosion praktisch nicht beeinflusst.

Die Bearbeitungsweise der Oberfläche beeinflusst weitgehend das Korrosionsverhalten. Die Korrosionsgeschwindigkeit für gebeizte und passivierte Probekörper ist etwa zweimal geringer als die Geschwindigkeit bei mechanisch geschliffenen Probekörpern.

Ferner wurde festgestellt, dass die Korrosionsgeschwindigkeit im Verhältnis zum Karbongehalt anwächst.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973. p. 195
D.K. 620.193:669.14.018.8

V. Croitoru, L. Iarca: **Bestimmung der Ionisierungskonstanten der Indikatoren Methanylblau und Crisoidin durch die spektrophotometrische Methode und die Anwendung graphischer Verfahren**

Die Konstanten der Azidität bzw. Basizität zweier pH-Indikatoren Methanylgelb und Crisoidin wurden mit Hilfe graphischer Verfahren berechnet.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 212
D.K. 543.41:543—43

SOMMAIRE

R. VÎLCEANU, I. NEAMȚIU

Contributions à la chimie de l'acénaphtène. II. Considérations sur la synthèse de l'acide 1-acénaphtènephosphonique 153

M. TUTOVEANU, C. CONSTANTINESCU, V. MAEREAN

Nouveaux semi- et thiosemicarbosides et produits de cyclisation..... 155

G. ANDREI, GH. ȘERBAN, C. FLORIȚA

Etude de la cinétique de la réaction de déhydrogénation des n-butènes en présence des vapeurs d'eau sur des catalysateurs du type $Cr_2O_3-Fe_2O_3-ZnO$ 159

L. BEU, A. BALOG

Hydrazones tétrasubstituées 163

F. URSEANU, M. GHEORGHIU, L. INDREI

Colorant cationique à structure anthraquinoneacrydonique pour fibres polyacrylonitriliques 165

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Les processus physico-chimiques qui ont lieu au traitement électrothermique de la boue rouge 167

M. R. PETRESCU, I. GEORGESCU

L'obtention du fluorure d'ammonium de haute pureté utilisé dans l'industrie électronique..... 173

R. Vîlceanu, I. Neamțiu: **Contributions à la chimie de l'acénaphtène. II. Considérations sur la synthèse de l'acide 1-acénaphtènephosphonique**

En raison des utilisations de l'acide 1-acénaphtènephosphonique comme herbicide et stimulant de croissance, sa synthèse présente un intérêt particulier. On a étudié les conditions optimums de la réaction du type Michaelis-Bekker, dans le cas particulier de l'acénaphtène. On a synthétisé une série de nouveaux acénaphtènephosphonates, intermédiaires importants dans la synthèse de l'acide 1-acénaphtènephosphonique. On constate que les meilleurs rendements en acide 1-acénaphtènephosphonique sont obtenus dans e cas de l'hydrolyse de l'acénaphtènephospate de diéthyl, qui, à son tour, est obtenu dans les conditions les plus avantageuses. On indique également une méthode de synthèse des dialkylphosphites sodés, qui donne de très bons résultats.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 153
C.D. 547.678.2

G. Andrei, Gh. Șerban, C. Florița: **Etude de la cinétique de la réaction de déhydrogénation des n-butènes en présence des vapeurs d'eau sur des catalysateurs du type $Cr_2O_3—Fe_2O_3—ZnO$**

On a étudié la cinétique de la réaction de déhydrogénation, à de faibles conversions, par la technique du réacteur continu différentiel. Dans les conditions d'une activité constante des catalyseurs du type $Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - ZnO$, on a déterminé les vitesses de formation du butadiène, dans l'intervalle de température de 440—480°C et aux rapports molaires des n-butènes/vapeurs d'eau de 1:10—1:30. Pour le catalyseur étudié, on a calculé les constantes de vitesse et l'énergie d'activation.

Rev. Chim. **24**, nr. 3, 1973, p. 159
C.D. 547·313.4:542.941.8

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Les processus physico-chimiques qui ont lieu au traitement électrothermique de la boue rouge**

L'article discute les principaux processus physico-chimiques qui ont lieu lors du traitement électrothermique de la boue rouge, obtenue par la technologie Bayer. Etant donné que ce produit contient des composants précieux, notamment sous forme de Al_2O_3 et Fe_2O_3, on a envisagé de traiter la boue rouge par voie électrothermique avec obtention de deux produits liquides: la fonte et la scorie alumineuse. Ces produits peuvent ensuite être traités par des flux technologiques différents, pour obtenir finalement des fontes de qualité supérieure ou l'acier et l'alumine nécessaires au processus d'électrolyse.

E. DUTKAI

Contributions au modelage des réacteurs catalytiques en couche fixe..... 178

O. FLOAREA, GH. POPA

Pressions de vapeurs et température d'ébullition chez les solutions.... 184

A. D. IROD, R. MIHAIL

Méthodes optiques d'investigation des processus de transfert dans le chemical engineering II. Visualisation aux traçoirs optiques 189

G. MÎNDRU, A. MUNTEANU, E. POPESCU' FL. VASILIU, A. ZUDA

L'influence de certains facteurs internes sur la corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux à des températures élevées 195

S. CONSTANTINESCU, L. BADIU, P. PETROVICI

La compatibilité entre les biocides et les inhibiteurs de corrosion 201

CHIMIE ANALYTIQUE

F. HARNAGEA

Détermination des isomères γ-HCH et p,p'-D.D.T. du duplitox par la méthode spectrophotométrique en infrarouge 205

V. GIURAN, R. DRĂGHICI

Considérations sur la détermination spectrophotométrique directe en ultraviolet de la pyridine de l'air récoltée dans différents solvants 207

V. CROITORU, L. IARCA

Détermination des constantes d'ionisation des indicateurs jaune-méthanyl et chrysoïdine par la méthode spectrophotométrique en utilisant les procédés graphiques 212

I. PANOVICI, C. MANOLIU

Détermination de l'alcool isopropylique de l'éther et de l'acétone dans un mélange en présence de l'eau par spectrophotométrie en infrarouge 216

R. TOMUȘ

L'utilisation du PAN (1-(2-pyridilazo)-2-2 naphtol et du PAR (-1-(2-pyridilazo)-2-ré--sorcinol) pour la séparation et l'identification de certains cationites par chromatographie en couche mince..... 220

GR. TEODORESCU

Méthodes de détermination pour le chlorehydrate de N-β-benzoïléthylpipéridine. Les caractéristiques spectrales en visible et en I.R. de la substance en tant que telle et du complexe..... 222

Sur la base du chimisme des processus métallurgiques et des diagrammes d'équilibre du système $CaO - Al_2O_3 - SiO_3$ on présente et on interprète les principales étapes du processus de formation — fontes et scories alumineuses.

On étudie tout particulièrement la phase de réduction des oxydes dans le système Fe—O—C, le comportement des aluminates de calcium dans les processus de solubilisation et les interactions des solutions alcalines avec les silicates bicalciques.

Rev. Chim. **24,** nr. 3, 1973, p. 167
C.D. 669.712.1.002.68

E. Dutkai: **Contributions au modelage des réacteurs catalytiques en couche fixe**

On établit l'expression analytique de la distribution du temps de stationnement dans un réacteur catalytique en couche fixe par la solution de l'équation différentielle du bilan de masse en régime d'écoulement non stationnaire avec le déplacement total dispersé de façon axiale et radiale. Pour la transposition à l'échelle, on propose l'égalité de la moyenne et de la dispersion de la distribution des temps de stationnement dans le réacteur modèle et le prototype.

Rev. Chim. **24,** nr. 3, 1973, p. 178
C.D. 66.023,23.001.57

O. Floarea, Gh. Popa: **Pressions de vapeurs et températures d'ébullition chez les solutions**

Le but de l'étude est d'obtenir, en partant de la considération de l'existence d'un champ électrostatique dépendant de la concentration, des relations plus précises de calcul pour les pressions de vapeurs et la température d'ébullition, dans le cas des solutions d'électrolytes forts en dissolvants polaires. On obtient ainsi l'équation générale qui détermine, pour des solutions aux dissolvants non-volatiles, l'influence de la concentration sur la dépendance de la pression de vapeurs de la température. Par la particularisation de l'équation générale, il résulte des relations quantitatives de calcul pour la pression de vapeurs et pour la croissance du point d'ébullition, dans le cas des solutions d'électrolytes forts.

Rev. Chim. **24,** nr. 3, 1973, p. 184
C.D. 536.423.15

A D. Irod, R. Mihail: **Méthodes optiques d'investigation des processus de transfert dans le chemical engineering. Visualisation aux traçoirs optiques**

On expose de façon critique les méthodes optiques fréquemment utilisées pour l'investigation des processus de transfert dans le chemical engineering. On examine des techniques qui permettent la visualisation à l'aide des traçoirs colorés introduits ou produits dans le milieu étudié (méthodes chimiques, électrochimiques) et à l'aide de traçoirs qui reflètent la lumière. On présente des schémas pour différents arrangements optiques, des considérations sur les conditions d'emploi des techniques respectives, des photographies originales exemplifiant la visualisation de certains processus de transfert thermique et de masse.

Rev. Chim. **24,** nr. 3, 1973, p. 189
C.D. 66.015.23/.24

G. Mîndru, A. Munteanu, E. Popescu, Fl. Vasiliu, A. Zuda: **L'infiuence de certains facteurs internes sur la corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux à des température élevées**

L'article discute le problème de la corrosion des aciers inoxydables austénitiques, en milieu aqueux, à des températures élevées. On examine l'influence du traitement thermique de sensibilisation, de la teneur en charbon de l'acier et de la préparation de la surface sur la corrosion.

On constate que le traitement thermique de sensibilisation n'influence pratiquement pas la corrosion générale.

Le mode de préparation de la surface influence sensiblement le comportement à la corrosion. La vitesse de corrosion pour les épreuves décapées et passivisées est à peu près deux fois plus petite que la vitesse des épreuves rectifiées par voie mécanique.

On constate aussi que la vitesse de corrosion augmente avec la teneur en charbon.

Rev. Chim. **24,** nr. 3, 1973, p. 195
C.D. 620.193:669.14.018.8

V. Croitoru, L. Iarca: **Détermination des constantes d'ionisation des indicateurs jaune méthanyl et chrysoïdine par la méthode spectrophotométrique en utilisant les procédés graphiques**

Les valeurs des constantes d'acidité et, respectivement, de basicité de deux indicateurs de pH, à savoir le jaune-méthanyl et la chrisoïdine, ont été calculées en utilisant des procédés graphiques.

Rev. Chim. **24,** nr. 3, 1973, p. 212
C.D. 543.41:543—43

IPRAN

INSTITUTUL DE PROIECTARE TEHNOLOGICĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ANORGANICĂ ȘI ÎNGRĂȘĂMINTE

ECOURI ÎN PRESA STRĂINĂ...

Engineering românesc peste hotare!

Revista britanică de specialitate « The Sulphur » (Nr. 102/1972) relata în paginile sale, într-un amplu articol însoțit de scheme tehnologice și fotografii, succesul obținut de tehnicienii IPRAN în construirea unor fabrici chimice în Turcia.

Uzina de superfosfat simplu granulat, situată la Elazig, cu o capacitate de 220 000 t/an, a fost începutul engineeringului românesc în această țară. A urmat apoi o altă instalație de acid sulfuric, de capacitate 215 000 t/an, amplasată la Samsun, care a fost dată în funcțiune în cursul anului 1972.

Sub titlul « IPRAN construiește noi instalații de acid sulfuric din pirite, în Turcia » articolul menționează — citãm textul: — « Proiectînd instalația de acid sulfuric de la Samsun, IPRAN a utilizat procedeul de contact pe bază de pirite licența Lurgi — R. F. a Germaniei.
IPRAN a mai proiectat în România încă 7 instalații de acid sulfuric pe bază de pirită și a mai construit și elaborat proiecte pentru numeroase fabrici de acid sulfuric din gaze de SO_2 provenite de la metalurgia neferoasă, pe un procedeu propriu. Prin realizarea uzinei de la Valea Călugărească în 1970, capacitatea de acid sulfuric din România a atins 1 mil t pe an ».

După ce face o amplă descriere a procedeului folosit în construcția fabricii de la Samsun, reproducînd sub forma unor scheme întreg procesul tehnologic, articolul se încheie cu fraze elogioase, menționînd și perspectivele activității IPRAN prin punerea în aplicare a unui alt procedeu propriu de fabricare a acidului sulfuric care folosește ca materie primă sulful elementar.

Rezultatele bune obținute atît în țară, cît și peste hotare au condus la creșterea activității de proiectare pentru export, IPRAN fiind în prezent o întreprindere de engineering cunoscută și apreciată, asupra căreia presa străină de specialitate face deseori referire.

Astfel, cu cîtva luni în urmă un ziar iranian — Iron Oil Journal — a prezentat un fotomontaj al instalației de sodă ce se construiește la Shiraz, pe baza proiectelor și utilajelor românești.

Revista INFORMATIONEN din R. F. a Germaniei, sub titlul « Construcții chimice în România », « Industrializare în sud-est » sau « Mari complexe de îngrășăminte », menționează în repetate rînduri realizarea unor mari platforme industriale la care IPRAN a participat prin elaborarea lucrărilor de engineering din profilul său.

Bogata experiență a Institutului IPRAN, acumulată de-a lungul a 25 de ani de activitate și concretizată în obiective industriale realizate în domeniul chimiei anorganice și a îngrășămintelor, atestă rolul și importanța ENGINEERINGULUI ROMÂNESC în dezvoltarea industriei chimice.

Permanent preocupat de îmbunătățirea tehnologiilor existente, de introducerea noului în tehnică și de diversificarea nomenclatorului de export, IPRAN, prin STUDII, ASISTENȚĂ TEHNICĂ și PROIECTE, contribuie la dezvoltarea industriei chimice din țară și, în același timp, la PROMOVAREA pe scară din ce în ce mai largă a EXPORTULUI ROMÂNESC de ENGINEERING.

R. Vîlceanu şi Ileana Neamţiu

MŰSZAKI EGYETEM KÖNYVTÁRA

CONTRIBUŢII LA CHIMIA ACENAFTENULUI.

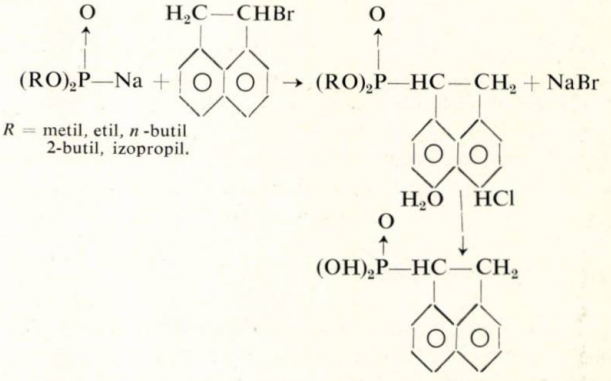
II. CONSIDERAŢII ASUPRA SINTEZEI ACIDULUI 1-ACENAFTENFOSFONIC

Printre derivaţii cu fosfor, acizii fosfonici ocupă o poziţie predominantă. Pînă în 1949, metodele principale date pentru prepararea acizilor fosfonici au fost reacţiile Friedel-Crafts şi cele de tip M i c h a e l i s-A r b u z o v [1—2]. De la această dată s-au elaborat însă, metode îmbunătăţite pentru sinteza acizilor fosfonici, numărul lor crescînd vertiginos. Studiul lui Freedman [3] cuprinde o serie de metode privind sinteza unor acizi fosfonici noi cunoscuţi pînă în 1957. De atunci şi pînă în prezent, au apărut doar studii de elucidare a structurii unor acizi fosfonici aromatici. În seria acenaftenului s-au sintetizat pînă în prezent acizii: 1-acenaftenfosfonic, 1-oxi-acenaftenfosfonic [4] şi 5-acenaftenmetanfosfonic [5].

Din studiul activităţii acestor acizi reiese că acidul 1-acenaftenfosfonic are o acţiune ierbicidă comparabilă cu a acidului naftilacetic şi o interesantă acţiune de stimulator de creştere la diluţii foarte mari, de 1/10.000—1/20.000 [6]. Acest fapt ne-a determinat să studiem mai în amănunţime condiţiile sintezei acestui acid fosfonic.

În studiul lui C r a n i a d e s şi R u m p h [4] s-a obţinut acidul 1-acenaftenfosfonic printr-o reacţie Michaelis-Bekker, pornind de la derivatul halogenat 1-bromacenaftenul şi dibutilfosfit sodat, urmată de hidroliza acidă a fosfonatului respectiv. În studiul respectiv nu sînt cercetate, însă, condiţiile optime de reacţie şi nu se indică randamentul sintezei. Deşi reacţia Michaelis Bekker este cunoscută de foarte mult timp, abia în anii 1946—1948 s-a cercetat mai îndeaproape influenţa mediului de reacţie şi a lungimii restului alchilic în halogenura de alchil [7—9]. În ultimul timp K o s o l a p o f f [10] face unele consideraţii asupra sintezei dialchilfosfiţilor sodaţi. De aceea, am considerat că prezintă interes studierea condiţiilor optime ale acestei reacţii în cazul particular al acenaftenului.

Reacţia de bază a sintezei este:



Pentru a se urmări influenţa dialchilfosfitului sodat asupra 1-bromacenaftenului şi randamentul acestei reacţii, s-au sintetizat o serie de fosfonaţi, a căror caracteristici sînt arătate în tabela 1.

După cum reiese evident din tabelă compuşii în ordinea II, III, şi V se obţin în randamentele cele mai bune. În ceea ce priveşte sodarea dialchilfosfiţilor, rezultatele cele mai bune s-au obţinut lucrîndu-se în benzen la temperatura de refluxare, fosfiţii sodaţi superiori avînd şi avantajul de a fi uşor solubili în mediul de reacţie. Reacţia Michaelis Bekker a fost efectuată în mediu de benzen, solventul cel mai indicat în acest caz. Precipitarea sării începe aproape

Tabela 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE ACENAFTENFOSFONAŢILOR SINTETIZAŢI

Nr.	Compusul	n_D^{25}	p.f. (15 mm)	Rand. %	Analiza elementară					
					calculat			găsit		
					C	H	P	C	H	P
I	Acenaftenfosfonat de dimetil	1,4953	180	75	64,5	5,72	11,8	64,3	5,80	11,40
II	Acenaftenfosfonat de dietil	1,5131	205	92,2	66,2	6,62	10,7	66,0	6,70	10,80
III	Acenaftenfosfonat de di(*n*-butil)	1,5470	240	84	69,4	7,80	8,95	69,2	8,0	8,85
IV	Acenaftenfosfonat de dibutil sec.	1,5488	235	78	69,4	7,80	8,95	69,3	7,90	8,90
V	Acenaftenfosfonat de diisopropil.	1,5386	220	80	68,0	7,24	9,75	67,9	7,30	9,64

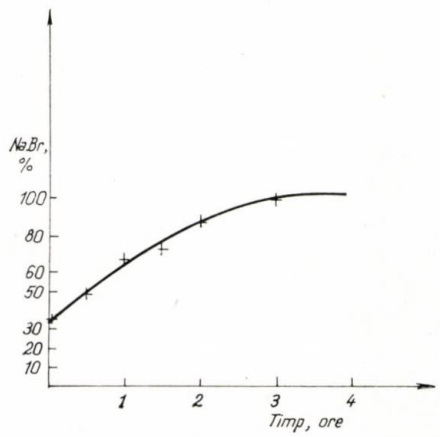


Fig. 2. Variaţia cantităţii de sare în timp la refluxare.

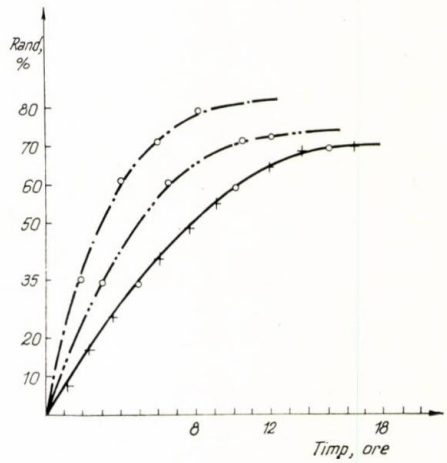


Fig. 3. Variaţia randamentului în acid 1-acenaftenfosfonic la hidroliză în funcţie de timp.
—·—hidrolize acenaftenfosfonatului de dietil.
—··—hidroliza acenaftenfosfonatului de diizopropil.
—x—hidroliza acenaftenfosfonatului de di(*n*-butil).

instantaneu, dar este cantitativă abia după 3 ore de refluxare (fig. 2).
Hidroliza acidă decurge în acid clorhidric concentrat la fierbere, iar randamentul reacţiei variază în timp după cum se arată în figura 3.

Partea experimentală

S-a lucrat cu acenaften p.a. (Schuchard) de puritate 97—98%. Dialchilfosfiţii s-au obţinut după o metodă originală [11], în cadrul laboratorului nostru, puritatea lor a fost verificată prin cromatografie în fază gazoasă, fiind de 99%.

1-Acenaftenol. S-a obţinut prin oxidarea acenaftenului cu miniu (produs comercial) în mediu de acid acetic şi saponificarea acetatului de acenaften după metoda lui F i e s e r [12]. Randamentul este 80%. p.t. = 144°C (din benzen) (p.t. lit. = 144—145°C). Analiza elementară: calculat: C% 84,5; H% 5,9 găsit: C% 84,0; H% 5,86.

1-Bromacenaften. S-a obţinut după metoda lui B a c h m a n n [13], prin acţiunea tribromurii de fosfor asupra 1-acenaftenolului. p. t. = 68°C (produs brut) şi p. t. = 70°C (din eter de petrol) (p. t. lit. = 70,5—71,5°C). Randamentul este de 89%. Bromura fiind instabilă, se prepară doar cît este nevoie pentru sinteză în continuare.

Dietilfosfit sodat. 2,3 g sodiu se suspendă în toluen, după care se îndepărtează toluenul şi se adaugă 30 ml benzen. La aceasta se adaugă în picături, 13,8 g dietilfosfit şi se menţine temperatura în jurul celei de reflux. Reacţia este terminată în 30 min. În mod identic au fost obţinuţi şi ceilalţi dialchilfosfiţi sodaţi.

Acidul 1-acenaftenfosfonic. 6,75 g 1-brom acenaften în 20 ml benzen se adaugă la 6,4 g dietilfosfit sodat în 60 ml benzen. Precipitarea sării începe imediat, dar este terminată după 3 ore de refluxare. Sarea se poate îndepărta prin filtrare sau, mai bine, prin adaos de apă şi separarea stratului organic care se usucă peste sulfat de sodiu anhidru. După îndepărtarea benzenului prin distilare se obţine fosfonatul. Cromatografia în strat subţire indică doi compuşi, din care unul este preponderent [14]. Fosfonatul se supune distilării în vid, obţinîndu-se produsul pur p.f. $_{15\ mm}$ = 205°C. Randamentul = 92,2%. Fosfonatul distilat se supune hidrolizei cu acid clorhidric concentrat la fierbere timp de 8 ore, obţinîndu-se acidul 1-acenaftenfosfonic. Randamentul este de 80%. p. t. = 220°C (din apă) p. t. lit. = 220°C.
Analiza elementară

	C%	H%	P%
calculat:	57,2;	5,14;	12,3
găsit:	56,8	5,14	12,4

Bibliografie

1. K o s o l a p o f f G. M. Organophosphorus Compounds. New York **IV**. 1950. p 1002.
2. K o s o l a p o f f, G. M. Organophosphorus Compounds. New York **IV** cap. 6, 1950.
3. F r e e d e m a n, L. D. şi D o a k, G. O. Chem Rev. **57**, 1957, p. 479.
4. C r a n i a d e s, P. şi R u m p f, P., Bull Soc, Chim. France, 1954, p. 719
5. C r a n i a d e s, P şi R u m p f, P., Bull. Soc. Chim. France, 1955, p. 1 194.
6. C r a n i a d e s, P. Bull. de la Soc. de Chim Biologique, **37**, 1955, p. 1077.
7. K o s o l a p o f f. G. M. J. Am. Chem Soc. **68** 1946, p. 1 103
8. A r b u z o v, A E. şi K a m a i, G., Jur. Obscei Himii, **17**, 1947 p 2 149
9. K o s o l a p o f f, G. M., J. Am. Chem. Soc. **67**, 1945, p. 1 180.
10. K o s o l a p o f f, G. M. şi B r o w n, A. D., J. Chem. Soc. Seria. C 1969, p. 1 266.
11. V î l c e a n u, R., S c h u l t z, P. şi K u r u n t z i, L. Date în curs de publicare.
12. F i e s e r, I. F. şi C a s o n, J., Organic Synthesis, **21**, p. 1—3.
13. B a c h m a n n, W. E. şi S h e e h a n, J. C. J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1941, p. 204.
14. V î l c e a n u, R. şi N e a m ţ i u, I., Date nepublicate.

✧ ✧ ✧ ✧

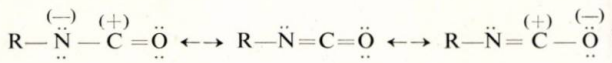
Maria Tutoveanu, C. Constantinescu şi V. Maerean

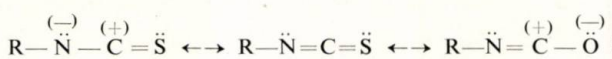
NOI SEMI- ŞI TIOSEMICARBAZIDE ŞI PRODUŞI DE CICLIZARE

Izocianaţii şi izotiocianaţii fiind substanţe dintre cele mai reactive, studierea reacţiilor acestor compuşi s-a impus datorită importanţei pe care ei o prezintă la obţinerea de produse chimice extrem de valoroase, ca: antidăunători, elastomeri, spume, substanţe tuberculostatice, adezivi, fibre etc.

S-au întreprins studii numeroase şi sistematice asupra reacţiilor izo- şi izotiocianaţilor şi compuşii cu hidrogen activ, în speţă cu derivaţi hidroxilici—alcooli, fenoli apa — sau cu produşi conţinînd grupul NH, de tip amino, urmărindu-se mecanismele, cinetica reacţiilor, precum şi influenţa catalizatorilor şi a diverşilor parametri tehnologici.

Reactivitatea deosebită a izo- şi izotiocianaţilor se datoreşte grupului nesaturat —N=C=O, respectiv —N=C=S, a căror structură poate fi redată prin următoarele forme electronice limită [1, 2]:





Carbonul grupei —NCO, respectiv —NCS, este puternic electrofil, iar azotul şi oxigenul, avînd o densitate crescută de electroni, au proprietăţi electrodonoare.

Dintre reacţiile acestor compuşi, cele mai reprezentative şi cunoscute sînt reacţiile de adiţie nucleofilă, care se petrec prin adiţia la dubla legătură carbon-azot. La adiţia compuşilor cu „hidrogen activ", hidrogenul se fixează la azot, iar restul moleculei se ataşează la atomul de carbon:

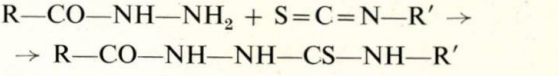
În această lucrare ne-am propus să întreprindem noi cercetări în clasa reacţiilor izo- şi izotiocianaţilor cu compuşi avînd hidrogen activ, de tipul hidrazidelor acide, reacţii care conduc la acil-semi- şi tiosemicarbazide substituite la atomul de azot 4.

Aceste reacţii, care se petrec cu deosebită uşurinţă, datorită caracterului relativ bazic al hidrazidelor, au fost extinse destul de recent, după descoperirea făcută de Buu-Hoi şi colaboratorii, că produşii obţinuţi sînt activi contra bacilului tuberculozei [3]. Se consideră că acţiunea lor este legată de însuşirea pe care o au aceste substanţe de a forma complecşi metalici, puţin solubili [4, 5], ele intrînd astfel în competiţie pentru fixarea cuprului cu enzimele bacteriene, a căror existenţă reclamă prezenţa acestui element.

Prin ciclizarea acestor produşi cu alcali, s-au obţinut compuşi heterociclici din clasa 1, 2, 4-triazolului, care după indicaţiile găsite în literatură se dovedesc interesanţi prin unele posibilităţi de aplicare în practică, în cele mai variate domenii: medicină, agricultură, industrie fotografică, chimie analitică etc.

Tiosemicarbazidele sintetizate de noi au în poziţia 1 un grup fenilacetil sau naftilacetil, iar în poziţia 4, la atomul de azot, este legat un radical metil.

Pentru prepararea tiosemicarbazidelor amintite, hidrazidele respective au fost supuse reacţiei cu izotiocianatul de metil, conform schemei generale:

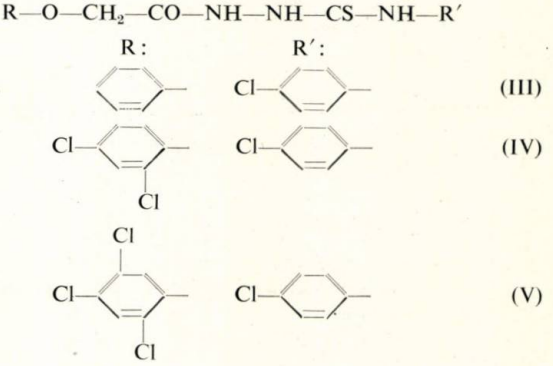


S-au sintetizat în acest mod următoarele tiosemicarbazide:

R:	R':	
$C_6H_5—CH_2—$	$CH_3—$	(I)
$C_{10}H_7—CH_2—$	$CH_3—$	(II)

Sinteza decurge în mediu de alcool etilic, la încălzire pe baie de apă, timp de circa jumătate de oră. Tiosemicarbazidele se separă chiar la cald, sub forma unor substanţe albe, frumos cristalizate, greu solubile în apă şi în majoritatea solvenţilor nepolari, solubile în alcool metilic şi etilic, din care se şi purifică.

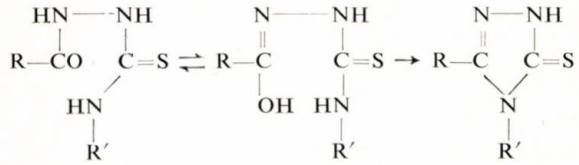
Printr-o reacţie asemănătoare, pornind de la hidrazidele acidului fenoxiacetic, 2,4-diclorfenoxiacetic şi 2,4,5-triclorfenoxiacetic şi izocianatul de *p*-clorfenil, s-a sintetizat o serie de aroilsemicarbazide 4-substituite, cu structura următoare:



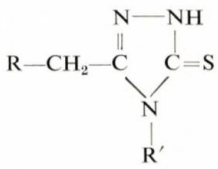
Adiţia izocianaţilor la hidrazidele respective decurge la scurtă încălzire, pe baie de apă, utilizînd ca mediu de reacţie benzen anhidru. Semicarbazidele sînt, de asemenea, substanţe albe, cu aspect cristalin, greu solubile în solvenţii uzuali şi avînd puncte de topire mai ridicate decît tiosemicarbazidele analoge.

În continuare am efectuat ciclizarea acil-semi- şi tiosemicarbazidelor sintetizate, spre a obţine compuşi heterociclici din clasa 1,2,4-triazolului-3,4-disubstituit. Pentru transformarea acil-tiosemicarbazidelor 4-substituite în mercaptotriazoli, am folosit metoda dată de F r o m m şi T r n k a [6] de ciclizare în prezenţa hidroxidului de sodiu.

Ciclodeshidratarea are loc prin eliminarea unei molecule de apă între hidroxilul imidic al formei tautomere a tiosemicarbazidei şi hidrogenul de la atomul de azot din poziţia 4:



Din metil-tiosemicarbazidele sintetizate s-au obţinut pe această cale 5-mercapto-triazoli-3,4-disubstituiţi de forma:

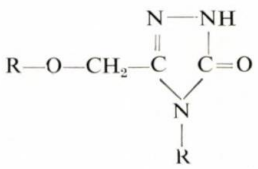


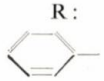
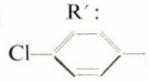
R:	R′:	
C_6H_5—	CH_3—	(VI)
$C_{10}H_7$—	CH_3—	(VII)

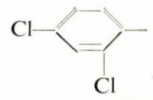
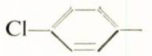
Pentru transformarea 1-ariloxisemicarbazidelor-4-substituite în derivaţi ai 5-hidroxitriazolului, sînt necesare condiţii de reacţie mai energice, faţă de cele amintite la ciclizarea tiosemicarbazidelor.

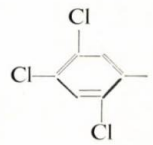
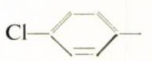
În acest sens am utilizat o metodă citată destul de recent în literatura de specialitate [7], care indică folosirea KOH diluat ca agent de ciclizare.

S-au obţinut compuşi cu structura următoare:



R:  R′:  (VIII)

  (IX)

  (X)

Randamentele acestor ciclizări, după datele din literatură, cît şi după rezultatele obţinute de noi, sînt ceva mai scăzute în comparaţie cu cele indicate la compuşii tionici.

Partea experimentală

În cele ce urmează se prezintă detaliile de preparare a cîtorva compuşi, deoarece modul de lucru pentru obţinerea celorlalţi produşi este asemănător. În tabela 1 se prezintă restul produşilor sintetizaţi, cu caracteristicile respective.

I. *1-Fenilacetil-4-metil-tiosemicarbazidă*

4g hidrazidă fenilacetică se dizolvă, la încălzire, în 40 cm^3 alcool etilic şi se adaugă 1,95 g izotiocianat de metil. După cîteva minute de încălzire, începe separarea tiosemicarbazidei, care după circa 20 minute separă abundent. Rezultă 4,3 g produs, randament 73%. Se purifică prin recristalizare din alcool etilic. p. t. 166°C.

IV. *1-(2-4-Diclorfenoxiacetil)-4-(p-clorfenil)-semicarbazida*

4g hidrazidă diclorfenoxiacetică se suspendă în 60 cm^3 benzen anhidru şi se tratează cu 2,62 g izocianat de *p*-clorfenil. Se încălzeşte uşor, timp de cîteva minute, pe baie de apă, apoi se lasă circa o oră în repaos. S-au obţinut 5,25 g produs brut, randament 79%, care se purifică prin solvire în alcool la cald şi adăugare de apă pînă la apariţia unei slabe opalescenţe. Cristale albe, cu punct de topire 209°C.

VII. *3-Naftilmetil-4-metil-5-mercapto-1,2,4-triazol*

1,5 g 1-Naftilacetil-4-metiltiosemicarbazidă se tratează cu 25 cm^3 NaOH diluat şi se încălzeşte pe baie de apă timp de 30 min. Produsul de ciclizare se separă

Tabela 1

Nr. crt.	Produsul	Solventul de recristalizare	P.t. °C	Randament, %	N %	
					calculat	găsit
I	1-Fenilacetil-4-metil-tiosemicarbazida	C_2H_5OH	166	73	18,83	19,04
II	1-Naftilacetil-4-metiltiosemicarbazida	CH_3OH	201	68	15,38	15,58
III	1-Fenoxiacetil-4-(p-clorfenil)-semicarbazida	$C_2H_5OH—H_2O$	219	78	13,14	12,89
IV	1-(2,4-Diclorfenoxiacetil)-4-(*p*-clorfenil)-semicarbazida	$C_2H_5OH—H_2O$	209	74	10,82	11,00
V	1-(2,4,5-Triclorfenoxiacetil)-4-(*p*-clorfenil)-semicarbazida	$C_2H_5OH—H_2O$	220	89	9,92	9,59
VI	3-Fenilmetil-4-metil-5-mercapto-1,2,4-triazol	$C_2H_5OH—H_2O$	151	96	20,42	20,44
VII	3-Naftilmetil-4-metil-5-mercapto-1,2,4-triazol	C_2H_5OH	213	93	16,47	16,20
VIII	3-Fenoximetil-4-(*p*-clorfenil)-1,2,4-triazol-5-onă	$C_2H_5OH—H_2O$	185	67	14,02	13,92
IX	3-(2,4-Diclorfenoximetil)-4-(*p*-clorfenil)-1,2,4-triazol-5-onă	$C_2H_5OH—H_2O$	173	62	11,33	11,02
X	3-(2,4,5-Triclorfenoximetil)-4-(*p*-clorfenil)-1,2,4-triazol-5-onă	C_2H_5OH	211	64	10,37	10,11

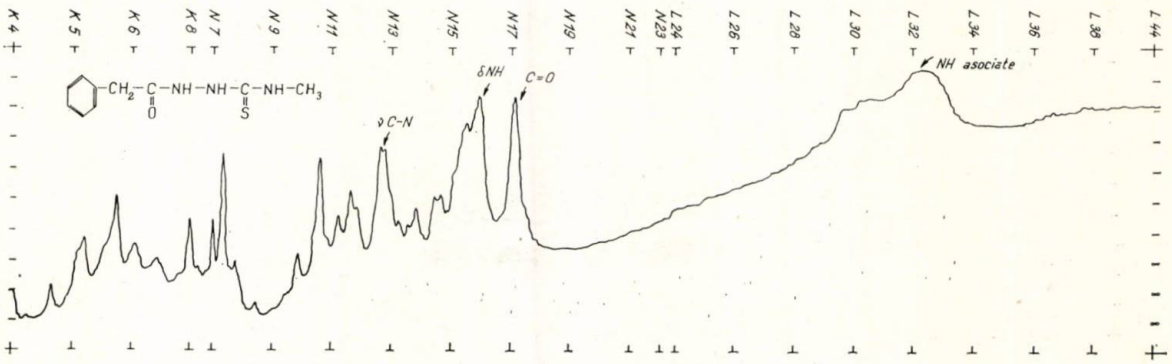


Fig. 1. Spectrul I.R. al 1-fenilacetil-4-metil-tiosemicarbazidei.

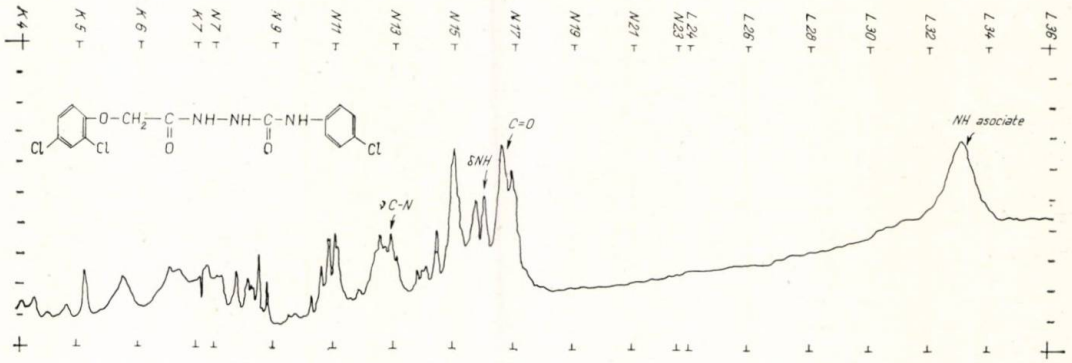


Fig. 2. Spectrul I.R. al 1-2,4-diclorfenoxiacetil-4-(*p*-clorfenil)-semicarbazidei.

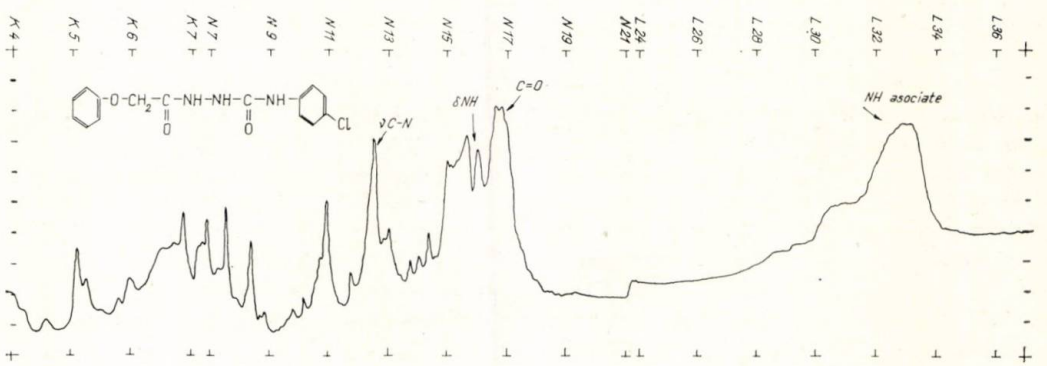


Fig. 3. Spectrul I.R. al 1-fenoxiacetil-4-(*p*-clorfenil)-semicarbazidei.

prin acidulare cu HCl diluat. Se recristalizează din alcool etilic p. t. 213°C.

X. *3-(2,4,5-Triclorfenoximetil)-4-(p-clorfenil)-1,2,4-triazol-5-onă*

1 g 1-(2,4,5-triclorfenoxiacetil)-4-(*p*-clorfenil)-semicarbazidă se tratează cu 35 cm³ KOH 10% și se încălzește la fierbere timp de 5 ore. Se acidulează cu HCl diluat, cînd separă triazolona, care se recristalizează din alcool etilic p. t. 211°C.

Date asupra structurii compușilor sintetizați, deduse din analiza spectrofotometrică

Compoziția chimică a noilor produși a fost dovedită atît prin determinări cantitative, microdozajul azotului, cît și printr-un studiu spectrofotometric I.R.

Tiosemicarbazidele sintetizate conțin grupa C=S legată de atomi de azot, iar literatura arată că la asemenea substanțe spectrele se complică, datorită efectelor de cuplare vibrațională, care fac ca în cele mai multe cazuri atribuirile exacte ale absorbțiilor să fie îngreuiate [8].

Solubilitatea redusă a produșilor în solvenți nepolari nu ne-a permis să înregistrăm spectre în soluție.

Faptul că în domeniul 2650—2500 cm^{-1}, caracteristic vibrației funcției SH, nu se observă nici o absorbție, conduce la concluzia că aciltiosemicarbazidele sintetizate, în stare solidă, au o structură tionică.

Cu precizie s-a putut indentifica banda amid I, atribuită vibrației de valență a grupei C=O în vecinătatea frecvenței de 1695 cm^{-1}, care în semicarbazide devine mult mai largă și cu două maxime, deoarece

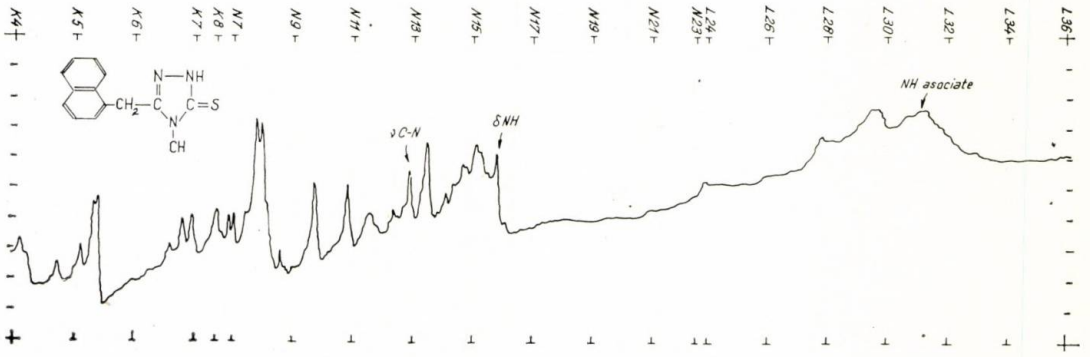


Fig. 4. Spectrul I.R. al 3-naftilmetil-4-metil-5-mercapto-1,2,4-triazolului.

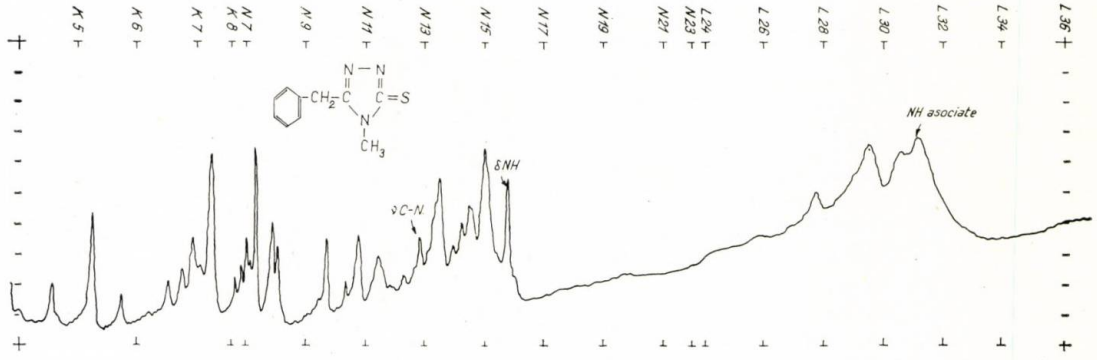


Fig. 5. Spectrul I.R. al 3-fenilmetil-4-metil-5-mercapto-1,2,4-triazolului.

se suprapune parțial cu banda corespunzătoare grupei carbonilice din semicarbazidă.

Banda amid II, pusă pe seama absorbției de deformare NH, apare în jurul frecvenței de 1580 cm^{-1} cu o intensitate mai mică decît a benzii amid I. Banda amid III, corespunzătoare unor vibrații care implică legăturile O—C—N și NH, se identifică la compușii sintetizați în intervalul 1275—1300 cm^{-1}, cu o intensitate medie. După unii autori ea s-ar datora vibrației de valență a legăturii C—N.

În domeniul vibrațiilor de valență ale grupelor NH apar, în general, benzi largi, corespunzătoare acestor grupări asociate în intervalul 3150— 3360 cm^{-1}.

Analizînd spectrele înscrise la produsele de ciclizare, se constată că banda amid I din intervalul 1670—1696 cm^{-1} a dispărut, ca dovadă că ciclizarea a avut loc. În substanțele ciclizate regăsim o serie de benzi prezente și în spectrele produselor de plecare. Astfel, banda din intervalul 1280—1300 cm^{-1} poate fi considerată ca bandă amid III, care se datorează vibrației C—N. Banda amid II reapare în domeniul 1550—1590 cm^{-1}, fiind de intensitate medie sau chiar puternică, iar vibrațiile de valență NH asociate sînt mult deplasate spre valori mai mici.

Concluzii

În această lucrare se prezintă sinteza, proprietățile și structura a 10 produși, derivați ai izotiocianaților și izocianaților cu hidrazide acide, substanțe cu acțiune farmacobiologică presupusă apriori pe baza structurii analoge cu a unor produse citate în literatură.

Cercetările s-au axat în jurul următoarelor direcții principale:

1. Prin reacția hidrazidelor acizilor fenilacetic și naftilacetic și izotiocianat de metil, s-au sintetizat noi tiosemicarbazide-4 substituite acilate la atomul N_1.

2. Prin reacția hidrazidelor acizilor fenoxiacetic, 2,4-diclor și 2,4,5-triclorfenoxiacetic, s-au sintetizat noi 1-acilsemicarbazide-4-substituite.

3. Ciclizarea cu alcali a acilsemicarbazidelor și tiosemicarbazidelor sintetizate a condus la 5-hidroxi, respectiv 5-mercapto-1,2,4-triazoli-3,4-disubstituiți.

4. Pe baza spectrelor IR s-au făcut unele interpretări referitoare la structura compușilor sintetizați.

Bibliografie

1. Entelis, S. G. și Nesterov, O. V. Usp. Khim., **35**, nr. 12 1966, p. 2 178.
2. Saunders, J. H. și Frisch, K. C. Polyurethanes Chemistry and Technology, Part. I, Interscience Publishers, Londra, 1962.
3. Buu-Hoi, N. P., Xuong, N. D. și Nam, N. H. Compt. rend., 1954, p. 238, 295,
4. Buu-Hoi, N. P., Xuong, N. D. și Gazave, J. M. Bull. Soc. Chim. France, 1956, p. 363.
5. Carl, E. și Marquard, P., Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 3 157.
6. Fromm, E. și Trnka, A. Liebigs Ann. Chem., **442**, 1924, p. 150.
7. Gehlen, N. și Schade, W. Ber. dtsch. chem. Ges., **675**, 1964, p. 180.
8. Rao, C. și Venkataraghavan, R. Spectrochim. Acta, 1962, p. 541.

G. Andrei, Gh. Şerban şi C. Florița

Studiul cineticii reacţiei de dehidrogenare a *n*–butenelor în prezenţa vaporilor de apă, pe catalizatori de tipul Cr_2O_3—Fe_2O_3—ZnO*

În literatura de specialitate s-au publicat numeroase studii referitoare la reacţia de dehidrogenare catalitică a *n*-butenelor, care prezintă importanţă practică pentru industria cauciucului sintetic şi teoretică, în explicarea unor mecanisme de reacţie din cataliza eterogenă.

Ca şi în cazul dehidrogenării *n*-butanului, determinarea vitezelor reacţiilor care au loc la dehidrogenarea *n*-butenelor întîmpină dificultăţi legate atît de complexitatea, cît şi de caracterul nestaţionar al procesului, activitatea catalizatorului modificîndu-se în timp.

Încă din anul 1946, Balandin a studiat cinetica reacţiei de dehidrogenare a *n*-butenelor în prezenţa vaporilor de apă, pe catalizatori de crom, la presiune parţială scăzută [1]. De asemenea, cercetări importante privind cinetica reacţiei de dehidrogenare a *n*-butenelor au fost făcute de către Liubarskii, Pshejhetskii cu colaboratorii [2].

Pentru caracterizarea cinetică a reacţiei de dehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă pe catalizatorul 1707 (72,4 MgO% gr. — 18,4% gr. Fe_2O_3 — 4,6% gr. CuO 4,6% gr. K_2O), Beckberger şi Watson [3] au propus o ecuaţie de viteză de reacţie, considerînd că treapta determinantă de viteză este reacţia de suprafaţă pe doi centri activi, conform unui mecanism de tip Langmuir — Hinschelwood.

Folosind tehnica de lucru a unui reactor integral, Tiuriaev a studiat cinetica reacţiei de dehidrogenare a *n*-butenelor, în prezenţă de vapori de apă, pe şarje industriale de catalizator, în condiţiile unei activităţi maxime a catalizatorului [4].

Studii cinetice importante legate de reacţia de dehidrogenare a *n*-butenelor pe un catalizator mixt de oxizi au fost efectuate de Balandin şi Bogdanova, care au determinat constantele vitezei de reacţie şi coeficienţii relativi de adsorbţie a butilenei, butadienei şi hidrogenului.

În lucrările menţionate studiul cineticii acestei reacţii s-a efectuat prin tehnica unui reactor continuu, integral. Nu există însă date de literatură în care tehnica reactorului diferenţial continuu, la conversii mici, să fie folosită la caracterizarea cineticii reacţiei de dehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă.

Avantajul important al metodei diferenţiale este acela al studierii reacţiei în perioada de stabilitate a activităţii catalitice, cînd reacţia formării cocsului este practic neglijabilă.

Autorii şi-au propus să aplice metoda reactorului diferenţial continuu, la conversii mici, la studiul cineticii reacţiei de dehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă, în prezenţa vaporilor de apă, pe un catalizator industrial de tipul Cr_2O_3—Fe_2O_3—ZnO.

* Lucrarea a fost prezentată la „A III-a Conferinţă republicană de chimie fizică generală şi aplicată" din 4—7 sept. 1972, Bucureşti.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Aparatura şi modul de lucru

Instalaţia utilizată a fost de tipul microreactor continuu cuplat cu cromatograf.

Amestecul de *n*-butene cu vapori de apă s-a introdus continuu într-un reactor de cuarţ *(12)*, cu diametrul de 22 mm prevăzut cu o serpentină pentru preîncălzirea gazelor înainte de a intra în reactor. Încălzirea reactorului s-a făcut cu ajutorul unui cuptor prevăzut cu bloc de bronz *(11)*, care permite reglarea temperaturii cu ± 1°C. Temperatura s-a măsurat cu ajutorul a două microtermocuple Philips, de cromel-alumel. Diluarea *n*-butenei cu vapori de apă s-a reglat prin intermediul evaporatorului *(9)*, încălzit cu ajutorul unui termostat *(10)*. Raportul de diluţie a *n*-butenelor cu vapori de apă s-a stabilit după cantitatea de apă colectată în pîlnia de condensare *(13)*.

Analiza substanţelor la intrarea şi la ieşirea din reactor s-a făcut cu un cromatograf Willy-Giede cu celulă de conductibilitate termică, care este prevăzut cu un ventil cromatografic cu opt căi *(15)* cu o pipetă de gaze, cu ajutorul căreia se poate lua o cantitate constantă de gaze de reacţie. Coloana cromatografică a avut o lungime de 6 m, diametrul interior de 5 mm şi a fost umplută cu celit de 100—200 mesh, impregnat cu 20% gr. dimetilsulfolan. Ca gaz portant s-a folosit hidrogenul, la un debit de 3 l/h pe partea de măsură a celulei de conductibilitate termică. S-au analizat cromatografic următorii compuşi: etanul, etena, propanul, propena, izobutanul, *n*-butanul, 1-butena, 2-*trans*-butena, 2-*cis*-butena şi butadiena. Puritatea *n*-butenelor a fost de minimum 99%.

În toate experienţele s-au utilizat 2 g catalizator, de granulaţie 0,3—0,6 mm activat în reactor prin reduceri şi oxidări repetate, pînă se ajunge la activi-

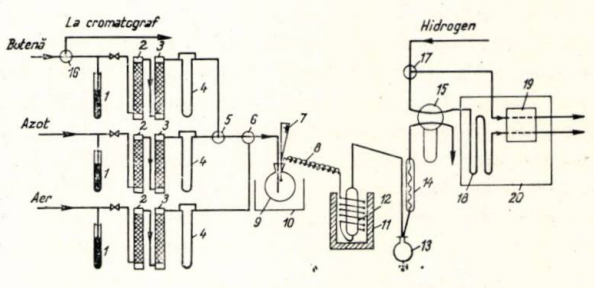


Fig. 1. Schema instalaţiei de laborator pentru studiul reacţiei de dehidrogenare catalitică a *n*-butenelor: *1* — manostate; *2* — uscătoare silicagel; *3* — uscătoare cu site moleculare; *4* — Flowmetre; *5, 6, 16, 17* — robineţi cu trei căi; *7* — biuretă alimentare H_2O; *8* — rezistenţa electrică; *9* — saturator de apă; *10* — termostat; *11* — cuptor bloc bronz; *12* — reactor; *13* — pilnie condensare; *14* — refrigerent; *15* — ventil cromatograf. *18* — coloană cromatografică; *19* — detector conductibilitate; *20* — termostat cromatograf.

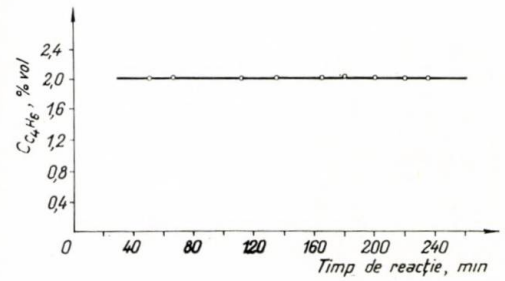


Fig. 2. Variația conversiei n-C_4H_8 la C_4H_6 funcție de timpul de reacție, T = 480°C, n-C_4H_8/H_2O = 1:1 mol, QC_4H_8 = 1,8 l/h.

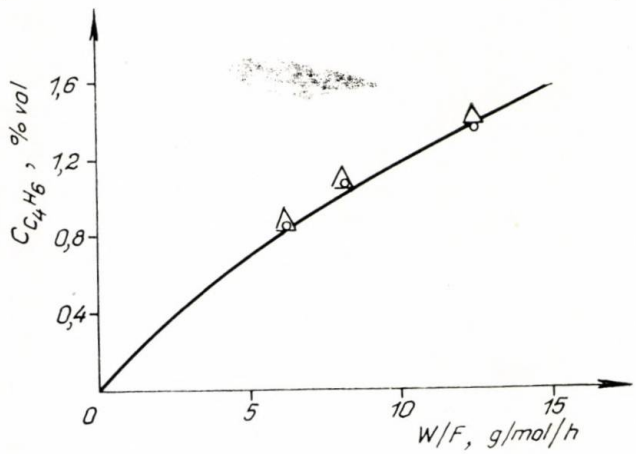


Fig. 3. Variația conversiei n-C_4H_8 la C_4H_6 cu factorul de timp (W/F); n-C_4H_8/H_2O = 1:10 mol.; T = 480°C 0—1 g catalizator; Δ — 2 g catalizator.

tate constantă a catalizatorului. Catalizatorul a fost diluat cu 10 cm³/cuarț.

Încălzirea catalizatorului pînă la temperatura de reacție s-a făcut în curent de aer și vapori de apă, după care s-a purjat instalația cu azot diluat cu vapori de apă, la raportul de diluție stabilit pentru începerea încercărilor experimentale. După ce amestecul de reacție format din n-butene și vapori de apă corespunzător unui anumit raport molar și unei anumite viteze volumare a trecut prin reactor timp de 30 min, s-au luat probe de gaz la cromatograf. Pentru verificarea reproductibilității experiențelor cinetice s-a repetat luarea de probe de gaze. Regenerarea catalizatorului s-a făcut cu aer diluat cu vapori de apă, pînă la dispariția totală a bioxidului de carbon. S-a folosit un catalizator industrial de tipul Cr_2O_3—Fe_2O_3—ZnO cu suprafața specifică BET de 26,20 m²/g și volumul de pori total de 0,3516 cm³/g.

REZULTATE EXPERIMENTALE

Date experimentale preliminare

Pentru stabilirea condițiilor de lucru în care catalizatorul își păstrează activitatea constantă, s-a determinat experimental variația conversiei în funcție de temperatura de reacție și de rapoartele molare de diluție a n-butenelor cu vapori de apă, la diferite presiuni parțiale ale hidrocarburii.

Pentru a obține conversii mici pînă la 3%, specifice unui reactor continuu diferențial, s-a ales un interval de temperatură de 440—480°C, rapoarte de diluție a n-butenelor cu vapori de apă de 1:10—1:30 și viteze volumare de 1 125—4 500 h^{-1}.

Pentru a se vedea influența reacției de cracare, s-au trecut n-butene peste cuarț, la temperatura maximă de 480°C, raportul molar $Q_{C_4H_8}/Q_{H_2O}$ = 1:10 și viteza volumară minimă de 1 125 h^{-1}. S-a găsit că în aceste condiții de lucru conversia n-butenelor este neglijabilă în comparație cu cea obținută în cazul dehidrogenării catalitice a n-butenelor.

În scopul verificării stabilității catalizatorului, s-a urmărit variația conversiei n-butenelor la butadienă în timp, lucrîndu-se în condițiile cele mai favorabile reacțiilor de cracare.

Din rezultatele experimentale prezentate în figura 2 se constată că la o durată de funcționare a catalizatorului de 50—240 minute în care este cuprinsă perioada cît se face studiul cinetic, activitatea catalizatorului rămîne practic constantă.

După indicațiile de literatură [6], s-a studiat influența difuziunii externe, prin urmărirea variației conversiei n-C_4H_8 la C_4H_6 în funcție de viteza volumară, lucrîndu-se cu diferite cantități de catalizator.

În figura 3 s-a arătat că atunci cînd se lucrează atît cu 2 g, cît și cu 1 g catalizator, la aceeași valoare a factorului de timp (W/F), se obțin aceleași valori pentru conversia n-butenelor în butadienă la T = 480°C și raportul molar $Q_{C_4H_8}/H_2O$ = 1:10.

În acest mod s-a arătat experimental că difuziunea externă nu influențează desfășurarea reacției de dehidrogenare a n-butenelor la butadienă.

Influența difuziunii interne

Pentru a demonstra influența difuziunii interne a n-butenelor în interiorul particulelor de catalizator, s-a calculat valoarea modulului lui Thiele ∅ cu relația:

$$\varnothing = \frac{r_p^2 \; r \; \rho_p}{Def. \; C_B} \qquad (1)$$

unde:

r_p este raza medie a particolei de catalizator, cm;
r — viteza de reacție, mol/h g catalizator;
ρ_p — densitatea catalizatorului, g/ml;
$Def.$ — coeficientul efectiv de difuziuni cm²/s;
C_B — concentrația de suprafață a n-butenelor, mol/ml.

La temperatura de 480°C și la o valoare calculată, $Def.$ = 0,0985 cm²/s, s-au găsit valorile modulului lui Thiele:

∅ = 0,046 $P_{C_4H_8}$ = 0,091 at.
∅ = 0,126 $P_{C_4H_8}$ = 0,032 at.

La aceste valori ale modulului lui Thiele, factorul de eficacitate este practic egal cu unitatea, și astfel difuziunea internă nu influențează viteza de reacție [7,8].

Cinetica reacției

Variația activității catalizatorului în cursul experiențelor cinetice a fost studiată la temperaturile de

440, 460 şi 480°C, vitezele volumare de alimentare cu *n*-butene de 1125—4 500 h^{-1} şi la rapoartele molare de diluţie a *n*-butenelor cu vapori de apă de 1 : 10—1 : 30.

Datele experimentale privind viteza de dehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă, obţinute pe catalizatorul cu activitate constantă, sînt prezentate în figurile 4,5 şi 6. Conversia *n*-butenelor la butadienă pentru fiecare punct experimental constituie media a cel puţin trei determinări experimentale.

La un raport de diluţie constant, o dată cu mărirea vitezei volumare, are loc micşorarea conversiei *n*-butenelor la butadienă. Prin mărirea diluţiei *n*-butenelor cu vapori de apă, se micşorează conversia *n*-butenelor la butadienă. Pentru interpretarea datelor experimentale, s-a folosit metoda vitezelor iniţiale de reacţie, folosind următoarea formulă de calcul:

$$r = k_r P^{n}_{C_4H_8} \qquad (2)$$

unde:

k_r este constanta vitezei de reacţie;
n — ordinul de reacţie;
$P_{C_4H_8}$ — presiunea parţială a *n*-C_4H_8, at.

Vitezele iniţiale de formare a C_4H_6 s-au determinat din panta tangentelor duse la origine la curbele obţinute prin reprezentarea grafică a variaţiei conversiei *n*-butenelor la butadienă, în funcţie de factorul de timp (W/F), unde:

W este greutatea catalizatorului, g;
F — debitul de alimentare a *n*-C_4H_8, moli/h.

În acest mod s-au determinat vitezele iniţiale de formare a butadienei, cînd conversia tinde către zero, şi deci nu au loc reacţiile secundare de descompunere a butadienei şi de hidrogenare a butadienei, şi astfel se poate considera că viteza iniţială este egală cu viteza reală de dehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă.

În tabela 1 s-au prezentat vitezele iniţiale de formare a C_4H_6 în reacţia de dehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă.

Tabela 1

VITEZELE INIŢIALE DE FORMARE A C_4H_6, ÎN REACŢIA DE DEHIDROGENARE A *n*-BUTENELOR

Temperatura, °C	$P_{C_4H_8}$, at.	Raport molar de diluţie a $^{n}C_4H_8/H_2O$	Viteze iniţiale ale C_4H_6 ($r_0 \times 10^4$)
440	0,0322	1 : 30	2,08
	0,0475	1 : 20	2,60
	0,0910	1 : 10	3,60
460	0,0322	1 : 30	4,40
	0,0475	1 : 20	5,47
	0,0910	1 : 10	7,86
480	0,0322	1 : 30	10,12
	0,0475	1 : 20	12,25
	0,0910	1 : 10	17,01

Prin logaritmarea ecuaţiei (2) se obţine:

$$\log r_0 = \log k_r + n \log. P_{C_4H_8} \qquad (3)$$

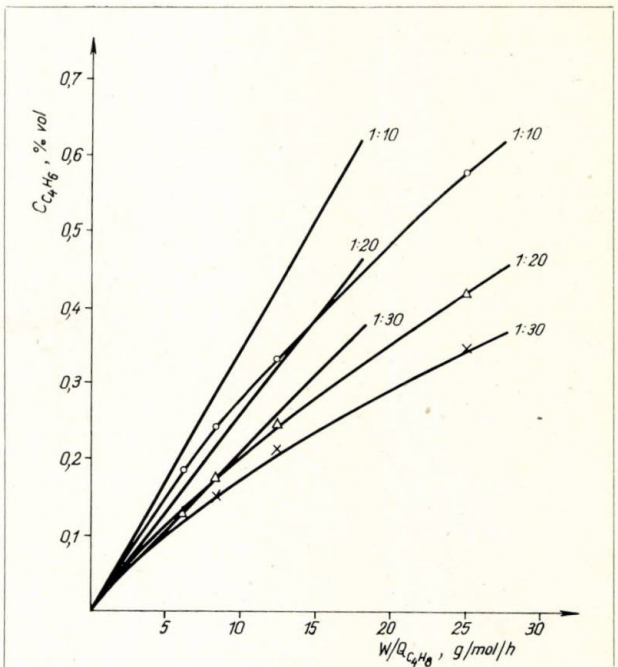


Fig. 4. Variaţia conversiei la C_4H_6, funcţie de viteza volumară a *n*-C_4H_8 la T = 440°C şi la rapoartele molare de diluţie:
0—1 : 10; 1 : 20; x—1 : 30.

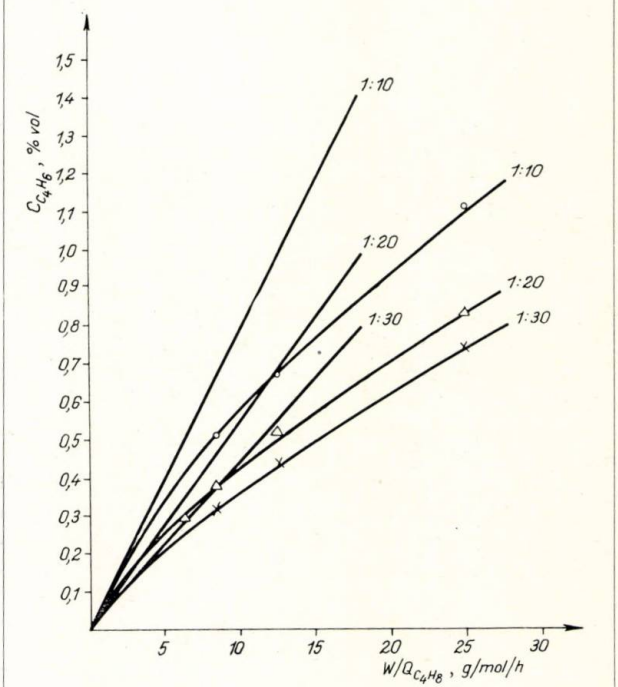


Fig. 5. Variaţia conversiei la C_4H_6, funcţie de viteza volumară a *n*-C_4H_8 la T = 460°C şi la rapoartele molare de diluţie:
0 — 1 : 10; Δ — 1 : 20; x — 1 : 30.

Din reprezentarea grafică a log r_0 în funcţie de log $P_{C_4H_8}$ se determină ordinul de reacţie şi constantele vitezei de reacţie.

Din figura 7, se calculează ordinul de reacţie $n = 0,52$, iar constanta vitezei de dehidrogenare este egală cu 0,00145 la 440°C; 0,00289 la 460°C şi 0,00576 la 480°C.

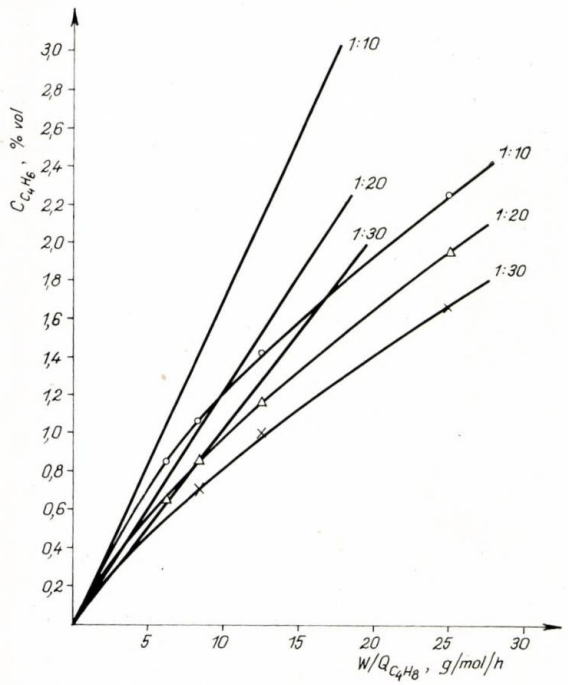


Fig. 6. Variația conversiei la C_4H_6, funcție de viteza volumară a n-C_4H_8 la T = 480°C și la rapoartele molare de diluție:

0—1:10; Δ — 1:20; x — 1:30.

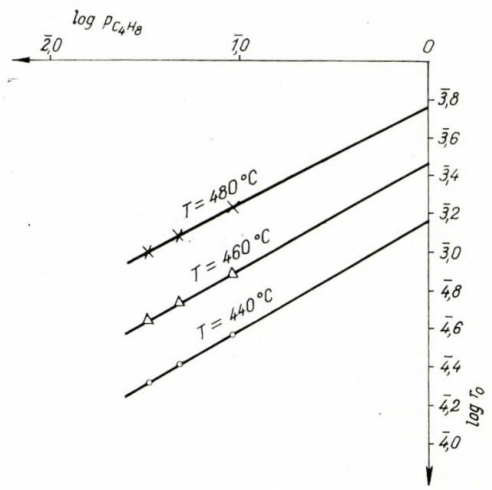


Fig. 7. Variația log r_0 funcție de log p-C_4H_8 la temperaturile:

0—440°C; Δ460°C; x—480°C.

Reprezentînd grafic dependența dintre log k_r și inversul temperaturii de reacție (1/T,°K), se obține dreapta Arrhenius, din care se determină valoarea pentru energia de activare de 36 200 cal/mol (fig. 8).

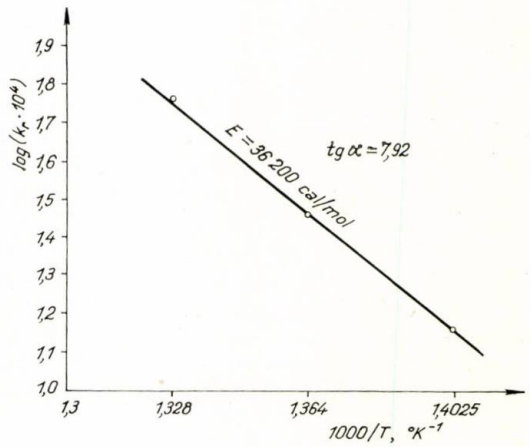


Fig. 8. Variația log (Kr × 10^4) funcție de 1000/T.

Concluzii

Aplicîndu-se în cazul dehidrogenării catalitice a n-butenelor tehnica de lucru a microreactorului continuu diferențial, a fost posibilă studierea cineticii reacției, în condițiile unei activități constante a catalizatorului industrial de tipul Cr_2O_3—Fe_2O_3—ZnO.

S-a urmărit experimental variația conversiei n-butenelor la butadienă în funcție de viteza volumară a n-butenelor, la temperaturi de 440, 460 și 480°C și la rapoarte molare n-butene/vapori de apă de 1:10—1:30.

Prin metoda vitezelor inițiale de reacție, s-au calculat constantele de viteză, ordinul de reacție și energia de activare în intervalul de temperatură studiat.

În lucrare s-a obținut energia de activare de 36 200 cal/mol, comparativ mai mare față de datele cunoscute pînă acum în literatură. Aceasta s-ar putea explica prin tehnica de lucru folosind un microreactor continuu diferențial, lucrînd în intervalul de temperatură de 440—480°C în comparație cu tehnica unui reactor continuu, integral, la 580—620°C folosită în literatura de specialitate.

De asemenea, studiile cinetice s-au efectuat pe o mostră de catalizator industrial cu o compoziție diferită probabil de a celor folosiți de ceilalți autori.

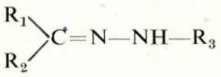
Bibliografie

1. Balandin, A. A., Bogdanova, O. K. și Sceglova, A. P, Izv. A.N.S.S.S.R. otd. him. nauk., 1946, p. 497.
2. Sceglova, N. H. și Psheihetskii, I. Ia, J. Fiz. Him., **28**, nr. 7, 1954, p. 1 280—1 285.
3. Beckberger, L. H. și Watson, K. M., Chem. Eng. Progress, **44**, nr. 3, 1948, p. 229.
4. Tiuriaev, I. Ia și Kolobihin, V. A., Kinetika i Kataliz., **II**, nr. 3, 1961, p. 429—434.
5. Bogdanova, O. K., Sheglova, A. P. și Balandin, A. A. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. **129**, nr. 6, 1959, p. 1 293—1 296.
6. Carrigan, T. E. Chem. Eng. **62**, 1955, p. 199.
7. Satterfield, C. N. Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1970, cap. 4, p. 164—207.
8. Forni, L. și Valerio, A. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **10**, nr. 4, 1971, p. 552—558.

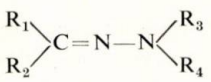
Lucia Beu şi A. Balog

HIDRAZONE TETRASUBSTITUITE

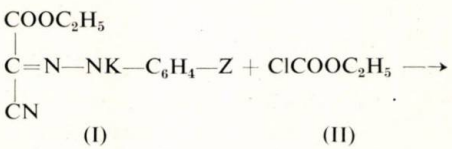
Fenilhidrazonele sintetizate pînă în prezent de autori [1, 2, 3] au fost fenilhidrazone trisubstituite de forma:



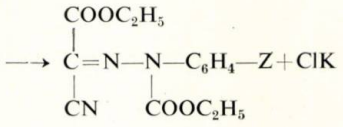
Pentru a avea comparativ spectrele I.R. şi U.V. ale unor hidrazone tetrasubstituite de forma:



am sintetizat următoarele două hidrazone (III) şi (IV) după ecuaţia:



(I) (II)



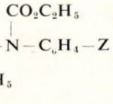
unde Z = H (III); Z = p—$COOC_2H_5$ (IV).

Rezultatele acestor sinteze sînt trecute în tabela 1.

În ceea ce priveşte sinteza, avem de menţionat faptul că ea nu a urmat linia cunoscută în literatură [4] pentru substanţa III, ci s-a folosit o metodă simplă, de condensare directă a unei sări de potasiu I cu cloroformiat de etil II la reflux în acetonă. De altfel, substanţa izolată după purificare are un p.t. superior celui din literatură. [4] (p.t. 110°C). Pentru substanţa IV am folosit acelaşi procedeu.

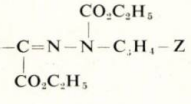
Spectrele I.R. şi U.V. ale acestor două hidrazone tetrasubstituite sînt redate în tabela 2. De menţionat este faptul că la aceste două hidrazone posibilitatea de formare a legăturilor de hidrogen fiind complet

Tabela 1

FENILHIDRAZONELE 

Nr.	p.t. °C (solvent)	Formula brută (G.M.)	Analiza			Literatură
			calc. C găsit	H	N	
III	143—146	$C_{14}H_{15}N_3O_4$(289,3)	58,01 57,79	5,24 5,28	14,55 14,33	[4]
IV	169—170	$C_{17}H_{19}N_3O_6$(361,3)	56,60 56,15	5,28 5,30	11,65 11,50	—

Tabela 2

SPECTRELE I.R. (cm^{-1}) ŞI U.V. (nm) ALE 

Nr.	I.R. (tablete BrK)				U.V. (metanol)
	$\nu C\equiv N$	$\nu C=O$	$\nu C=N$	$\nu C=C$/arom	λ_{max} (log ε_{max})
III	2220 *s*	1740 f 1730 *f*	1600 s	1580 *i*	280(4,19); 220(3,78)
IV	2212 *s*	1780 f 1750 *i* 1730 *i*	1610 m	1580 *i*	280(4,21); 230(4,23)

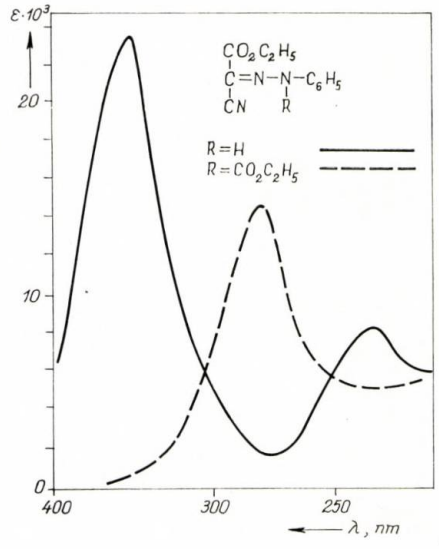


Fig. 1.

exclusă, din lipsa grupării NH, vibrațiile de valență a C≡N, C=O și C=N apar la valorile obișnuite după cum se vede în tabela 2. Vibrația de valență C=N caracteristică structurii hidrazo apare clar la 1600—1610 cm^{-1}, venind încă o dată în sprijinul celor susținute de autori în articolele precedente [1—3] în care se exclude posibilitatea unei structuri azo —N= =N— pentru acest tip de substanțe.

Spectrele U.V. ale fenilhidrazonelor tetrasubstituite sînt diferite față de ale fenilhidrazonelor trisubstituite, lungimea de undă a maximelor scade, ca și intensitatea. Acest efect este atribuit, de altfel, de Iffland și colaboratorii [5] care au lucrat pe hidrazone tetrasubstituite similare, unui impediment steric. Pentru exemplificare, vom da comparativ în figura 1 spectrul fenilhidrazonei trisubstituite de plecare (I) și al hidrazonei tetrasubstituite obținute (III).

În concluzie, se poate spune că modificări în structura moleculei fenilhidrazonelor trisubstituite duc la modificări spectrale semnificative în ultraviolet, schimbări comparabile datorită impedimentului steric apărut o dată cu introducerea unui al patrulea substituient.

Partea experimentală

Punctele de topire sînt necorectate.

Spectrele U.V. au fost determinate în soluție metanolică, cu un spectrofotometru Zeiss V.S.U.-1, în regiunea de 220—450 nm, iar spectrele I.R. în pastile de bromură de potasiu, cu un aparat Carl Zeiss Jena U.R.-10. Microanalizele au fost efectuate în laboratorul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice — Cluj, după o prealabilă uscare peste pentoxid de fosfor, într-un aparat Abbderhalden.

Sarea de potasiu a fenilhidrazonei nitrilului esterului etilic al acidului mezoxalic. 10 g fenilhidrazona nitrilului esterului etilic al acidului mezoxalic (fenilazocianacetatului de etil) se solvă la reflux în 50 ml metanol și 50 ml hidroxid de potasiu metanolic 5%. Se ține la reflux o oră. După 24 ore de păstrare a amestecului la temperatura camerei, depun cristale de culoare galben deschis, care se izolează prin filtrare.

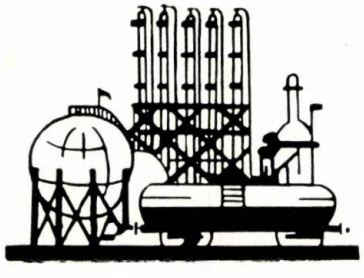
Sarea de potasiu a p-carbetoxifenilhidrazonei nitrilului esterului etilic al acidului mezoxalic. 1,6 g *p*-carbetoxifenilhidrazona nitrilului esterului etilic al acidului mezoxalic se solvă la reflux în 20 ml metanol și 5 ml hidroxid de potasiu metanolic 5%. Se ține la reflux 2 ore. Se filtrează la cald, după îndepărtarea solventului prin distilare la vid, sarea de potasiu depune sub formă de cristale roșii.

Fenilhidrazona III. 1,5 g din sarea de potasiu a fenilhidrazonei nitrilului esterului etilic al acidului mezoxalic se suspendă în 5 ml acetonă, peste care se adaugă 1 ml cloroformiat de etil (II). Se refluxează 3 ore, după care se filtrează la cald, filtratul se concentrează la vid, iar reziduul se recristalizează din metanol de două ori p.t. 143—146°C.

Fenilhidrazona IV. 1,6 g sare de potasiu a *p*-carbetoxifenilhidrazonei nitrilului esterului etilic al acidului mezoxalic se suspendă în 20 ml acetonă și 1 ml cloroformiat de etil. Se refluxează 3 ore, solventul se îndepărtează prin distilare la vid, reziduul se reia cu apă, se filtrează, se spală cu apă, se usucă, p.t. 160—162°C se recristalizează din metanol, p.t. 169—170°C.

Bibliografie

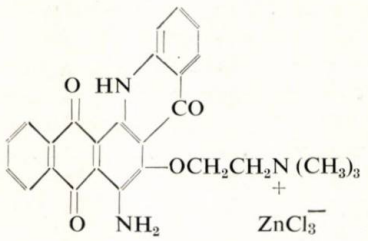
1. Balog, A., Beu, L. și Hamburg, E., Rev. Chim. **21**, 1970 p. 523.
2. Beu, L. și Balog, A., Rev. Chim. Analitică, **2**, 1972, p. 154.
3. Beu, L. și Russu, J., Rev. Roumaine Chim. sub tipar.
4. Krückeberg, F., J. Prakt. Chem. **2, 49** 1905, p. 321.
5. Iffland, D. Aneny Mc și Weber, D. J. Chem. Soc. (C) 1969, p. 1 703.



F. Urseanu, M. Gheorghiu şi L. Indrei

Colorant cationic de structură antrachinon-acridonică pentru fibre poliacrilonitrilice

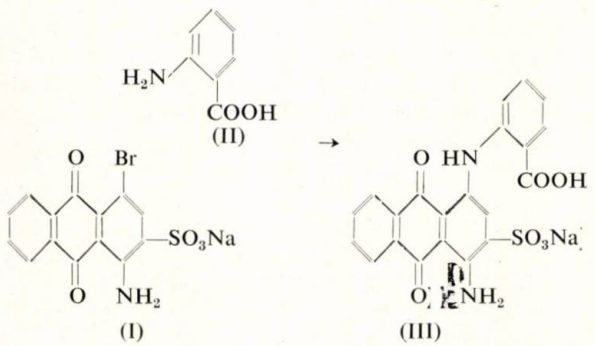
Avînd în vedere dezvoltarea continuă a producţiei de fire şi fibre sintetice în ţara noastră şi, totodată, necesitatea crescîndă de fabricare a unor coloranţi pentru vopsirea acestora mai ales în nuanţe închise, pentru care gama coloranţilor este relativ restrînsă, autorii şi-au propus să sintetizeze un nou colorant cationic (VII) de structură antrachinon-acridonică, care posedă grupa cuaternară de amoniu solubilizantă într-un rest amino-alchiloxigrefat în poziţia beta a restului de antrachinonă:



(VII)

Colorantul cationic sintetizat posedă rezistenţele remarcabile pe care le conferă structura antrachinon-acridonică diferiţilor coloranţi acizi şi de cadă clasici cunoscuţi [1—4], deasemenea, grupa amino-alchiloxi oferă o bună rezistenţă a vopsirilor la sublimare [5].

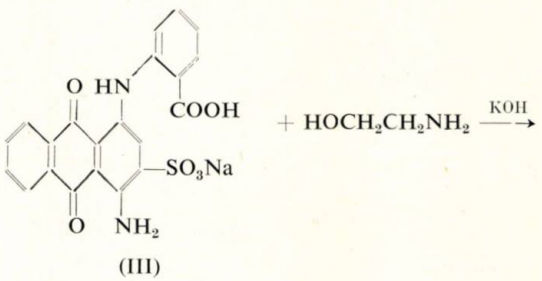
Materia primă a constituit-o acidul 4-amino-1-anilinoantrachinon-3-sulfo-2′-carboxilic (III), care a fost sintetizat prin condensarea acidului 1-amino-4-brom-antrachinon-2-sulfonic (I) cu acid antranilic (II) în condiţiile reacţiei U l l m a n n [2—4]: fierbere în mediu apos alcalin (acetat de sodiu, carbonat de potasiu) timp de 2,5—3 ore, la 95—98°C, în prezenţa cuprului metalic pulbere drept catalizator:



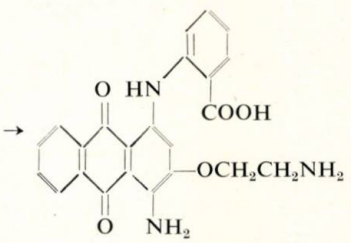
(II) (I) (III)

Sinteza colorantului cationic (VII) a fost realizată prin următoarea succesiune de reacţii, analoage obţinerii altor coloranţi descrişi în literatură [6, 4, 7].

1. Înlocuirea grupei sulfonice din acidul 4-amino-1-anilinoantrachinon-3-sulfo-2′-carboxilic (III) cu grupa beta-amino etiloxi prin tratare cu monoetanolamină în prezenţă de hidroxid de potasiu:

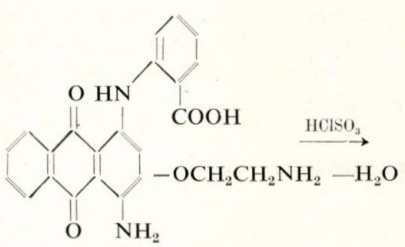


(III)

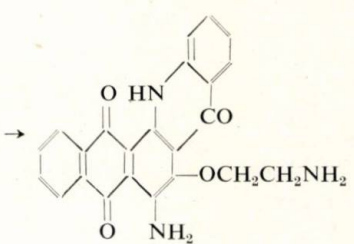


(IV)

2. Ciclizarea acidului 4-amino-1-anilinoantrachinon-3-beta-amino-etiloxi 1-2′-carboxilic (IV) în acid clorsulfonic:



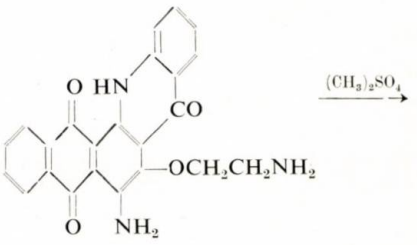
(IV)



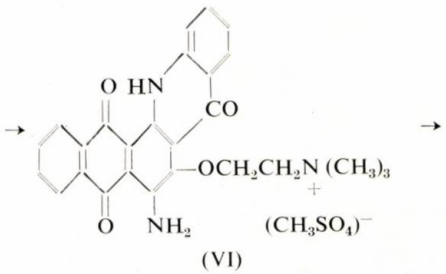
(V)

3. Cuaternizarea 4-amino-3-beta-aminoetiloxi -antrachinon-2: 1-(N)-1′: 2′-(N)-benzacridonei (V) prin tratare cu dimetilsulfat şi izolarea colorantului (VI)

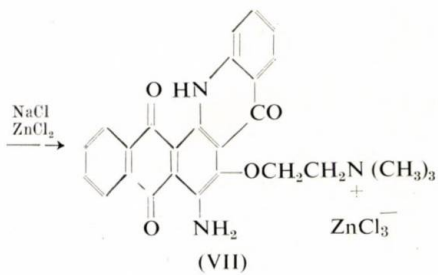
din masa de reacție prin salifiere cu clorură de sodiu și soluție de clorură de zinc 50% (VII):



(V)



(VI)



(VII)

Menționăm că grupa amino din poziția 4 a sistemului antrachinon-benzacridonic, datorită bazicității sale reduse, nu se alchilează în condițiile în care se face cuaternizarea la grupa beta-amino-alchiloxi din produsul (V); acest lucru este demonstrat și de faptul că în literatură [8] se descrie mono-metilarea 1-aminoantrachinonei în condiții energice: tratarea acesteia cu dimetilsulfat în prezență de acid sulfuric concentrat, la temperatură ridicată (200—210°C). O situație similară se întîlnește la un colorant cationic derivat de 1-amino-4-hidroxiantrachinonă, care posedă aceeași grupă amino-alchiloxicuaternizată, în poziția 2 a restului antrachinonic [5].

Partea experimentală

1. Se dizolvă 11,2 g (0,2 m) hidroxid de potasiu în 51,3 g (0,3 m) monoetanolamină la 70—80°C, se adaugă 4,6 g (0,01 m) acid 4-amino-1-anilinoantrachinon-3-sulfo-2'-carboxilic (III) și se menține la 80—85°C timp de 2,5—3 ore. Masa se răcește la temperatura camerei, se toarnă peste 200 g apă și se neutralizează cu soluție de acid clorhidric concentrat pînă la pH slab acid, menținînd temperatura strict între 20 și 25°C; se filtrează, se spală precipitatul cu 100—150 g apă (în porții) și se usucă în etuvă la 65—70°C. Se obțin 4,05 g (η = 97,1%) produs (IV).

Mersul reacției se urmărește cromatografic, pe hîrtie Wattmann (cromatogramă ascendentă), folosind drept solvent alcool și eluent un amestec format din 100 p alcool butilic, 20 p alcool etilic, 44 p apă distilată și 1 p soluție amoniac 25%. Produsul (IV) se recristalizează din *n*-butanol și este de culoare albastră-roșietică, după cum reiese din cromatogramă (martorul, materia primă (III), este de culoare albastră).

2. Se dizolvă 3,128 g (0,0075 m) beta-amino-etiloxi-derivat (IV) în 37,5 g acid clorsulfonic și se agită la temperatura de 35—40°C timp de 10—15 min, apoi soluția brun-roșietică se toarnă peste 100 g gheață mărunțită; precipitatul violet-albăstrui format se filtrează, se spală la neutru cu apă și se usucă în etuvă la 65—70°C. Se obțin 2,52 g (η = 85%) produs ciclizat (V).

Transformarea prin ciclizare a compusului (IV) în (V) se poate determina cromatografic pe hîrtie ascendentă impregnată cu 1-bromnaftalină (soluție 10% în alcool), folosind drept solvent N,N-dimetilformamida și eluent acid acetic 80%.

Spectrul IR al produsului astfel obținut (V) nu mai prezintă banda caracteristică de vibrație C=O a acidului aromatic (1710 cm^{-1}) și vibrația de alungire O—H din carboxil (2400—3400 cm^{-1}), benzi observabile în spectrul IR al compusului neciclizat (IV).

3. Se dizolvă 2 g (0,005 m) compus ciclizat (V) în 15 g N,N-dimetilformamidă la 80—85°C, se adaugă 6,3 g (0,05 m) dimetilsulfat și se agită 2 ore la 110°C; aspectul masei se schimbă din roșietic în violaceu. Se coboară apoi temperatura la 50—60°C, se adaugă 50 g apă fierbinte, se fierbe 0,5 ore pentru descompunerea excesului de dimetilsulfat și se filtrează masa fierbinte (70—75°C). Colorantul solubil din filtrat se salifiază cu clorură de sodiu solidă și soluție de clorură de zinc 50%, se filtrează, se spală cu soluție 25% clorură de sodiu și se usucă la 30—40°C și la o presiune de 10 mm Hg.

Se obțin circa 2,7 g colorant cationic (VII) solubil la cald în apă cu puțin acid acetic.

Transformarea produsului (VI) în colorantul cationic (VII) se urmărește cromatografic pe hîrtie ascendentă, folosind drept solvent N,N-dimetilformamidă și eluent acid acetic 50%.

Spectrul în UV și vizibil (în N,N-dimetilformamidă) al colorantului cationic (VII) prezintă următoarele maxime și umere (um.) caracteristice (în nm): 360 (um.), 560, 610 (um.) și 750.

Colorantul (VII) vopsește fibrele poliacrilonitrilice în violet-roșcat 11—36 conform C.I. Hue Chart [9], cu bune rezistențe la lumină, (5—6), spălat (5/5/4—5), transpirație acidă: 4—5/4—5/4—5; alcalină: 4—5/4—5/4—5 și sublimare 4—5/4—5.

Avînd în vedere calitățile tinctoriale bune pe care le prezintă noul colorant cationic cu structură antrachinon-acridonică sintetizat, cît și modul relativ simplu de obținere a lui se poate considera că produsul poate prezenta interes la vopsirea fibrelor sintetice de structură poliacrilonitrilică.

Bibliografie

1. * * * Brevet german 221853, 1909; Frd. X, p. 703.
2. * * * Brevet german 287615, 1914; Frd. XII, p. 478.
3. * * * Brevet englez 495375, 1937.
4. Ioshi, B. S., Tilak, B. D. și Venkataraman, K. Proc. Indian Acad. Sci., 32A, 1950, p. 201.
5. * * * Brevet american 2737517, 1956.
6. FIAT 1313, II, p. 202.
7. * * * Brevet german 1 040152, 1958.
8. * * * Brevet german 288825, 1914, Frd. XII, p. 414.
9. * * * C. I. Hue, Indication Chart, American Association of Textile, Chemists and Colourists. Lowell Textile Institute Lowell, Massachussets, U.S.A.

Fl. Oprea, M. Ienciu și N. Panait

PROCESELE FIZICO-CHIMICE CARE AU LOC LA PRELUCRAREA ELECTROTERMICĂ A NĂMOLULUI ROȘU

În procesul alcalin — Bayer — de prelucrare a bauxitelor (care sînt, în prezent, materia primă de bază pentru obținerea aluminei) rezultă în cantități mari un deșeu sau reziduu denumit nămol roșu sau șlam roșu.

Acesta este de natură feroasă și conține în cantități relativ mari o serie de elemente utile, ca: aluminiu, vanadiu, titan, galiu etc.

În ceea ce privește starea lor fizică, nămolurile roșii constituie o masă fin dispersată, umedă și tasată avînd aproximativ următoarea compoziție chimică (%):

Fe_{tot} = 30—35%	TiO_2 = 3—5%
FeO = 1—2%	CaO = 98—18%
SiO_2 = 7—9%	S = 0,2—0,6%
Al_2O_3 = 12—14%	P = 0,2—0,5%
V_2O_5 = 0,1—0,2%	$Na_2O + K_2O$ = 1,5—3%

Aceste elemente se găsesc (în afară de oxizii de fier) sub formă de compuși minerali ca silicoaluminați, silicotitanați, silicovanadați de sodiu și calciu, toți insolubili în soluții alcaline.

Principial se poate arăta că un asemenea material prelucrat complex permite obținerea unor produse valoroase, ca: fontă, zgură aluminoasă și un șlam belitic. În acest caz s-ar putea îmbunătăți în mod substanțial prețul de cost și eficacitatea economică a prelucrării bauxitelor prin tehnologia Bayer [1, 2, 3].

Pentru unele țări, printre care și țara noastră, prelucrarea complexă a nămolului roșu în vederea valorificării integrale a componenților utili, prezintă un interes major.

Mecanismul interacțiunilor în sistemele heterogene care au loc la prelucrarea nămolului roșu

La prelucrarea electrotermică a nămolului roșu principalii componenți ai încărcăturii se repartizează între cele două faze lichide: fonta și zgura aluminoasă. În acest caz în fontă se concentrează în totalitate fierul, parțial vanadiul, siliciul, titanul și fosforul, iar în zgură — alumina, parțial bioxidul de titan și silicea [4].

Repartiția elementelor care se dizolvă între fontă și zgură, este un proces foarte important, însă studiat destul de puțin. Echilibrul termodinamic al repartiției elementelor între metal și zgură, nu este atins în agregatul de reducere, fapt care nu surprinde avînd în vedere natura aproape statică a băii metalice; zgura și fonta sînt în contact printr-o suprafață plană care nu este micșorată decît de picăturile de metal care trec prin stratul de zgură.

a. *Reducerea oxizilor de fier și ai elementelor însoțitoare*

Principalele procese de reducere care au loc la prelucrarea electrotermică a nămolului roșu au drept scop extragerea și separarea fierului sub forma unui aliaj industrial — fontă, care conține și alte elemente, ca siliciu, fosfor, vanadiu și titan. O parte din aceste elemente însoțitoare se reduc în agregatele de topire, dar numai pînă la formarea unei soluții diluate în fonte, deoarece temperatura este insuficientă pentru reducerea acestora în stare pură sau ca soluții concentrate.

Reducerea oxizilor de fier (direct și indirect). Conform principiului transformărilor succesive, reducerea Fe_2O_3 se realizează treptat, trecîndu-se prin toate fazele intermediare stabile în condițiile de desfășurare a procesului:

$$6Fe_2O_3 + 2CO = 4Fe_3O_4 + 2CO_2 \quad (1)$$

$$2Fe_3O_4 + 2CO = 6FeO + 2CO_2 \quad (2)$$

$$2FeO + 2CO = 2Fe + 2CO_2 \quad (3)$$

$$1/2Fe_3O_4 + 2CO = 3/2Fe + 2CO_2 \quad (4)$$

Compoziția fazei gazoase de echilibru la reducerea oxizilor de fier cu CO este dată în diagrama din figura 1.

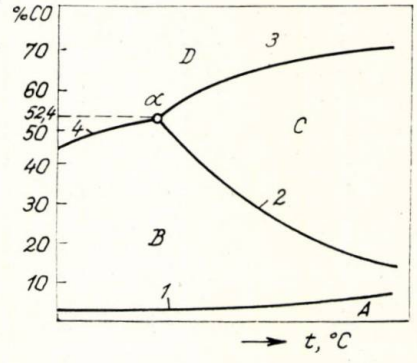


Fig. 1. — Compoziția fazei gazoase de echilibru la reducerea oxizilor de fier cu CO.

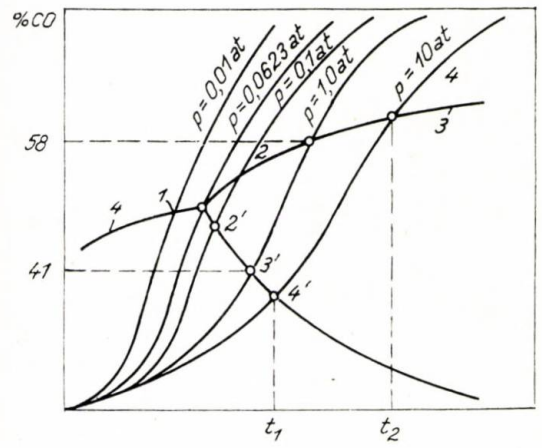


Fig. 2. Suprapunerea curbelor de echilibru ale reacţiilor de reducere a oxizilor de fier cu CO şi a reacţiei: $CO \rightarrow CO_2 + C$.

Condiţiile de echilibru ale reacţiilor de reducere directe pot fi determinate prin intersectarea curbelor de echilibru ale reacţiilor de reducere indirectă şi a curbei de echilibru între carbon şi oxizii săi (diagrama din fig. 2).

$$6Fe_2O_3 + 2C = 4Fe_3O_4 + 2CO \quad (5)$$

$$2Fe_3O_4 + 2C = 6FeO + 2CO \quad (6)$$

$$2FeO + 2C = 2Fe + 2CO \quad (7)$$

$$1/2Fe_2O_3 + 2C = 3/2Fe + 2CO \quad (8)$$

$$2FeO + 8/3C = 2/3Fe_3C + 2CO \quad (9)$$

Intersecţiile dintre curbele Belle-Boudoire şi curbele de echilibru corespunzătoare reacţiilor (2), (3) şi (4) corespund atît temperaturilor începutului reacţiilor de reducere directă (6, 7 şi 8), cît şi compoziţiei fazei gazoase (pe axele ordonatelor).

În diagrama din figura 2, nu s-a trasat curba de echilibru a reacţiei (1) şi, deci, condiţiile de echilibru

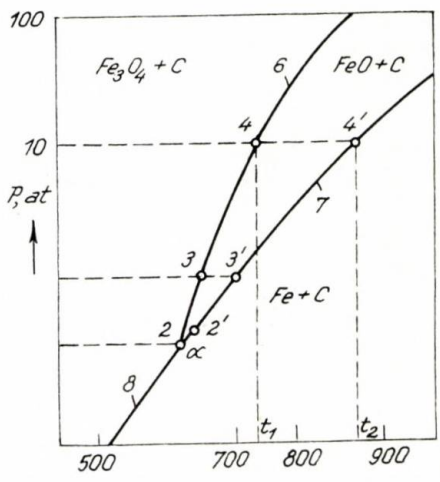


Fig. 3. Variaţia presiunii ($P = P_{CO} + P_{CO_2}$) în funcţie de temperatură în cazul reacţiilor de reducere directă a oxizilor de fier.

ale reacţiei (5), deoarece această reacţie devine ireversibilă în prezenţa carbonului, iar Fe_2O_3 în aceste condiţii este instabil din punct de vedere termodinamic în tot intervalul de temperatură.

Condiţiile de echilibru ale sistemului Fe—O—C pot fi reprezentate şi în coordonate presiune-temperatură (diagrama din fig. 3). Din studiul acestei diagrame se pot trage unele concluzii cu aplicaţie practică în procesul de topire reducătoare a nămolului roşu:

— creşterea presiunii determină lărgirea domeniilor de stabilitate a oxizilor de fier în funcţie de temperatură, pe seama stabilităţii termodinamice a fierului metalic;

— cu creşterea presiunii creşte şi temperatura la care începe reducerea Fe_3O_4 cu carbon (corespunzător punctelor 1, 2, 3, 4), cît şi intervalul de temperatură în care este stabil FeO în prezenţa carbonului (corespunzător segmentelor 2—2′, 3—3′, 4—4′);

— influenţa presiunii asupra domeniilor de stabilitate termodinamică se poate explica prin aceea că, reacţiile de reducere directă a oxizilor de fier (reacţiile 5—8) se desfăşoară cu mărirea volumului sistemului, datorită formării oxidului de carbon, conform principiului Le Châtelier, o dată cu creşterea presiunii, reacţiile se desfăşoară spre stînga.

Mecanismul reacţiilor de reducere a oxizilor de fier cu ajutorul reducătorilor gazoşi are un caracter pronunţat autocatalitic. În prima perioadă a procesului de reducere (perioada de incubaţie sau inducţie), procesul este îngreuiat de lipsa suprafeţei interfazice care face necesară apariţia unor germeni de fază nouă. Datorită asemănării reţelelor cristaline a oxizilor de fier, în aceste cazuri se formează, de obicei, germeni bidimensionali. Probabilitatea apariţiei lor $W_{.gb}$ poate fi calculată cu ajutorul relaţiei:

$$W_{.gb} = C.\ \exp.\ (-L + E + A) \quad (10)$$

unde:

C este coeficient de proporţionalitate;

L — lucru mecanic de formare a germenului bidimensional;

E — energie consumată în procesul de deformare elastică a reţelelor cristaline pentru o nouă reordonare;

A — energia de afinare a reţelei cristaline.

$$L = \frac{4\,C^2}{n\,RT \ln \frac{C}{C_\infty}} = \frac{4\,M\sigma^2}{RT \ln \frac{C}{C_\infty}} \quad (11)$$

în care:

M este greutatea moleculară a particulelor care formează germenul;

ρ — densitatea germenului;

$n = \frac{M}{\rho}$ — numărul de particule dintr-un germen;

σ — tensiunea interfazică;

$\frac{C}{C_\infty}$ — gradul de suprasaturare;

C — concentraţia existentă;

C_∞ — solubilitatea.

Reducerea oxizilor elementelor însoţitoare ale fierului. Principalii oxizi care sînt reduşi de către redu-

cător la metal şi trec împreună cu fierul în fontă sînt [5]:

Bioxidul de siliciu. Reducerea SiO_2 poate respecta una din următoarele succesiuni:

$$SiO_2 \rightarrow SiO \rightarrow Si \quad \text{la } t > 1500^\circ C$$
$$SiO_2 \rightarrow Si \quad \text{la } t < 1500^\circ C$$

Deoarece $P_{O_2(SiO_2)}$ este mică, chiar şi la temperaturi înalte este imposibilă efectuarea procesului de reducere pînă la siliciu cu ajutorul CO sau H_2.

În cazul reducerii SiO_2 la SiO, reacţia se desfăşoară mult mai uşor:

$$2SiO_2 + 2C = 2SiO + 2CO; \quad \Delta H^\circ_{12} = 161.532 \text{ cal/mol } O_2 \quad (12)$$

$$2SiO + 2C = 2Si + 2CO; \quad \Delta H^\circ_{13} = 150.208 \text{ cal/mol } O_2 \quad (13)$$

$$2SiO + 4C = 2SiC + 2CO; \quad \Delta H^\circ_{14} = 125.408 \text{ cal/mol } O_2 \quad (14)$$

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO; \quad \Delta H^\circ_{15} = 115.370 \text{ cal/mol } O_2 \quad (15)$$

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO; \quad \Delta H^\circ_{16} = 126.700 \text{ cal/mol } O_2 \quad (16)$$

Studiile termodinamice efectuate pe baza acestor reacţii au dovedit că oxizii de siliciu sînt greu de redus, necesitînd temperaturi înalte şi ca reducător carbonul. Dizolvarea siliciului redus conform reacţiilor (13) şi (15) în fier, fenomen ce se întîlneşte frecvent în procesul de obţinere a fontei, duce la modificarea substanţială a valorilor termodinamice a reacţiilor de reducere, deoarece căldura de dizolvare are valori mari (ajungînd pentru soluţiile foarte diluate la 30 000 cal/atm.). Aceasta duce la scăderea importantă a activităţii siliciului (a_{Si}) şi la deplasarea echilibrului reacţiilor spre dreapta. Prin urmare, cu cît este mai mic conţinutul de siliciu în fontă (a_{Si} mai mică), cu atît ΔG este mai mic şi desfăşurarea reacţiilor de reducere (13) şi (15) este uşurată în mare măsură aşa după cum se arată şi în diagrama din figura 5. Cînd reacţia de reducere directă a SiO_2 se produce în prezenţa fierului, carbonul se poate dizolva în acesta din urmă, conform reacţiilor:

$$SiO_2 + 2\,[C]_{Fe} = [Si]_{Fe} + 2CO \quad (17)$$

$$Si = [Si]; \quad \Delta G_{18} = RT \ln a_{Si} \quad (18)$$

$$2C = 2\,[C]; \quad \Delta G_{19} = RT \ln a_C \quad (19)$$

$$\Delta G_{17} = \Delta G^\circ + RT \ln a_{Si} - RT \ln a_C$$

$$\Delta G_{17} = \Delta G_{15} - RT \ln a_C$$

Pe măsură ce activitatea carbonului scade, se măreşte ΔG_{17} şi deci $\Delta G_{17} > \Delta G_{12}$, iar reacţia (17) se va desfăşura mai greu cînd se produce cu dizolvarea carbonului. Din cele arătate se poate trage concluzia că procesul de reducere a silicei se rezumă la reacţia dintre SiO şi carbon cu obţinerea la temperaturi relativ joase a siliciului metalic şi la temperaturi înalte (peste 1700°C) a SiC.

Pentaoxidul de fosfor. Reducerea P_2O_5 cu ajutorul reducătorilor gazoşi se efectuează după mecanismul reacţiilor omogene, avînd viteze relativ mari. Reducerea directă a P_2O_5 se realizează de asemenea uşor din punct de vedere termodinamic, cît şi al mecanismului de reacţie, datorită faptului că P_2O_5 gazos asigură contactul necesar între reactanţi.

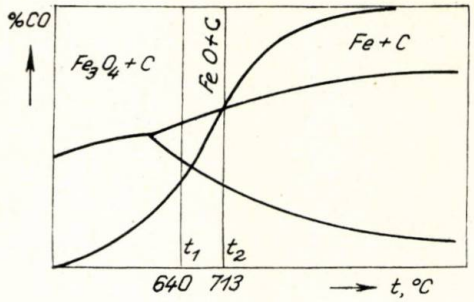


Fig. 4. Domeniile de stabilitate a fierului şi oxizilor săi în prezenţa C solid şi a oxizilor de carbon.

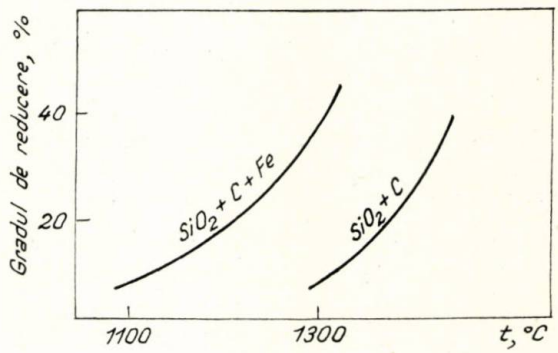


Fig. 5. Variaţia gradului de reducere directă a SiO_2 cu temperatura în prezenţa şi absenţa fierului.

În prezenţa fierului sau a aliajelor sale, fosforul se dizolvă în acesta reacţionînd în acelaşi timp cu fierul, ceea ce duce la formarea fosfurilor de fier (cea mai stabilă este Fe_2P). Cu toate acestea o parte importantă (aproximativ 30%) din fosforul redus este îndepărtat cu gazele evacuate.

Oxizii de vanadiu şi titan. Aceşti oxizi se consideră că se pot reduce după următoarele scheme:

$$V_2O_5 \xrightarrow[500-600^\circ C]{C} V_2O_4 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow V \text{ (cu reducători gazoşi)} \quad (20)$$

$$TiO_2 \xrightarrow[1050^\circ C]{CO} Ti_3O_5 \xrightarrow{C} TiO \rightarrow Ti \quad (21)$$

Prin urmare, în urma consideraţiilor termodinamice făcute, şi dacă se ţine seama de condiţiile energetice ale principalelor reacţii de reducere a combinaţiilor fierului şi a celorlalţi oxizi ai elementelor însoţitoare, se poate trage concluzia că în timpul prelucrării electrotermice a nămolului roşu, oxizii de fier, siliciu, fosfor, vanadiu şi titan se pot reduce aproape total, favorizîndu-se în felul acesta procesele fizico-chimice de apariţie a fontei ca produs independent în timpul topirii.

b. *Procesul de formare a zgurii aluminoase autofriabile*

În ultimii ani se acordă o mare atenţie cercetărilor care privesc metodele electrotermice de prelucrare complexă a minereurilor cu conţinut de fier şi

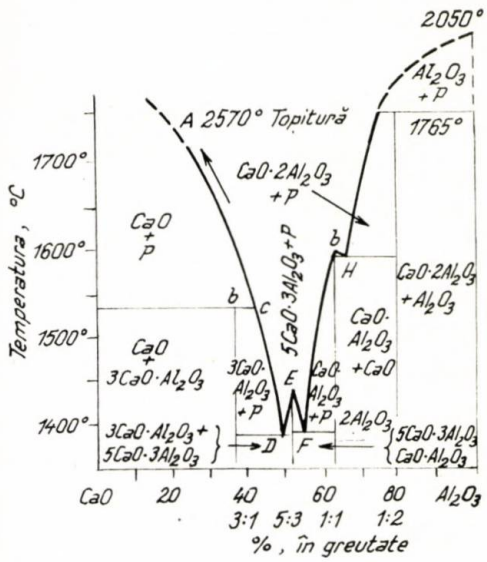


Fig. 6. Diagrama de echilibru a sistemului $CaO—Al_2O_3$.

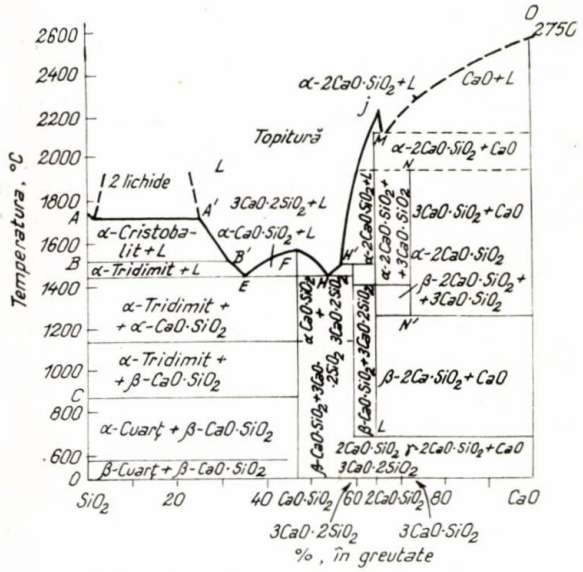


Fig. 7. Diagrama de echilibru a sistemului $SiO_2—CaO$.

alumină (una din căile de bază de utilizare a acestor forme de minereuri în care se poate încadra și nămolul roșu), remarcîndu-se în mod deosebit topirea reducătoare cu obținerea unei fonte și a unei zguri cu conținut ridicat de alumină [6—9].

Aceste zguri în procesul topirii reducătoare (fără helenit) se obțin în stare lichidă fiind formate în principal din alumină, silice și oxid de calciu, iar studierea lor fiind favorizată de cunoașterea sistemului ternar $CaO—Al_2O_3—SiO_2$. Utilizarea acestui sistem pentru explicarea proceselor fizico-chimice care au loc la formarea acestor zguri se bazează pe cunoașterea sistemelor binare:

$CaO—Al_2O_3$, $CaO—SiO_2$ și $Al_2O_3—SiO_2$.

— *Sistemul* $CaO—Al_2O_3$. În sistemul binar $CaO—Al_2O_3$ (diagrama din fig. 6), se cunosc mai mulți compuși printre care: $3CaO·Al_2O_3$, $5CaO·3Al_2O_3$, $CaO·Al_2O_3$, $3CaO·5Al_2O_3$ și $12CaO·7Al_2O_3$ avînd temperaturile de topire de 1535°C, 1455°C, 1600°C, 1720°C. Se mai poate forma și $CaO·6Al_2O_3$ cu temperatura de topire de 1850°C. După ultimele cercetări s-a dovedit că aluminatul pentacalcic — $5CaO·3Al_2O_3$ este o formă metastabilă a aluminatului $12CaO·7Al_2O_3$, iar combinația $3CaO·5Al_2O_3$ poate să aibă forma $CaO·2Al_2O_3$. Toți acești compuși se dizolvă numai în soluții de sodă sau aluminați, iar singurii aluminați solubili în apă sînt: $CaO·Al_2O_3$ și $12CaO·7Al_2O_3$. Reacția între CaO și Al_2O_3 începe la 1000—1100°C formîndu-se la început $CaO·Al_2O_3$. O dată cu creșterea temperaturii (peste 1250°C) compoziția aluminatului de calciu format se apropie de raportul dintre CaO și Al_2O_3 din încărcătură, iar la 1400°C practic tot varul intră în reacție cu Al_2O_3. În zgurile autofriabile o importanță majoră o prezintă compusul $12CaO·7Al_2O_3$ care contribuie în anumite condiții la creșterea randamentului de extragere a Al_2O_3.

— *Sistemul* $CaO—SiO_2$. În acest sistem (diagrama din fig. 7) se formează o serie de compuși chimici și soluții solide, dintre care cei mai importanți sînt: metasilicatul de calciu — $CaO·SiO_2$ cu temperatura de topire de 1590°C, silicatul de calciu — $3CaO·2SiO_2$ (1475°C), silicatul bicalcic $2CaO·SiO_2$ (2120°C) — cel mai important pentru cercetările noastre experimentale și silicatul tricalcic $3CaO·SiO_2$ (1900°C). Reacțiile în sistemul $CaO—SiO_2$ încep să se desfășoare la 1100°C, formîndu-se la început metasilicatul de calciu. Silicatul tricalcic $3CaO·SiO_2$ se formează într-un domeniu larg de temperaturi peste 1200°C.

În domeniul temperaturilor 1150—1250°C apare silicatul bicalcic, care la creșterea temperaturii poate intra în reacție cu ceilalți componenți ai încărcăturii. O caracteristică fizică importantă a lui β — $2CaO·SiO_2$, o constituie faptul că poate trece în forma γ — $2CaO·SiO_2$ care are ca efect prăfuirea materia-

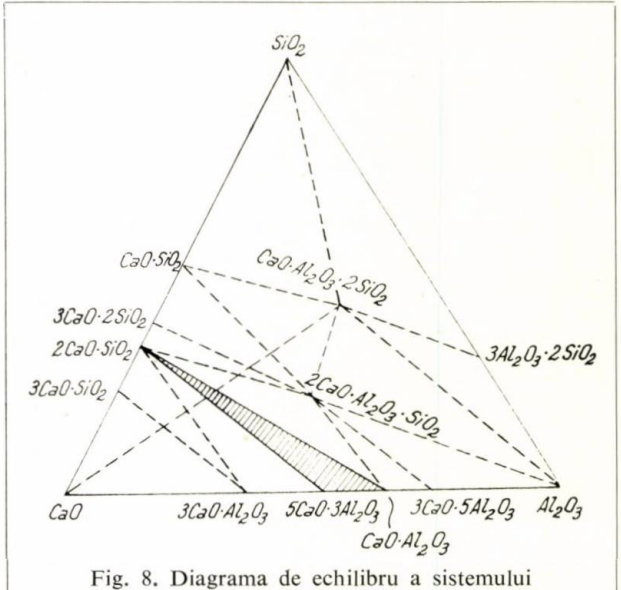


Fig. 8. Diagrama de echilibru a sistemului $CaO—Al_2O_3—SiO_2$.

lului ce conține forma γ — $2CaO \cdot SiO_2$. Acest fenomen a stat în cercetările noastre la baza procesului de separare a fontei de zgură prin obținerea de zguri autofriabile.

Sistemul $CaO—Al_2O_3—SiO_2$. În sistemul ternar reprezentat de diagrama din figura 8, pot să se formeze 12 compuși: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot 2SiO_2$; $2CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot 5Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$; $5CaO \cdot 3Al_2O_3$; $3CaO \cdot Al_2O_3$; $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ și $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Compusul din acest sistem, care se regăsește în condițiile desfășurării procesului de topire reducătoare, în zgura autofriabilă și care poate influența negativ procesul de extragere a Al_2O_3 este helenitul — $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ deoarece la solubilizarea cu soluții alcaline sau sodice este practic insolubil.

Printr-o dozare corespunzătoare a calcarului în șarjă este posibil să aibă loc următoarea reacție:

$$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + CaO = 2CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 \quad (22)$$

c. *Considerații privind comportarea aluminaților de calciu în procesele de solubilizare*

Este cunoscut faptul că una din metodele posibile de extragere a aluminei din diferite zăcăminte cu conținut sărac în Al_2O_3 este și aceea care conduce la obținerea unor materiale în care alumina este legată sub forma unor combinații chimice de tipul $xCaO \cdot yAl_2O_3$ sau $xCaO \cdot yAl_2O_3 \cdot nH_2O$, care sînt solubile în apă sau soluții alcaline. Astfel, se poate separa sterilul, componentul valoros din zăcămînt, ca aluminat de calciu solubil și care în continuare poate fi prelucrat prin metode hidrometalurgice cunoscute.

Solubilizarea în medii apoase. Din datele recent apărute în literatura de specialitate, singurii aluminați solubili în apă sînt: $CaO \cdot Al_2O_3$ și $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Formarea cu predilecție a aluminaților solubili de tipul indicat este determinată de raportul molar în care sînt puși componenții să reacționeze, precum și de energia liberă ΔG^0 a compușilor care determină stabilitatea acestora. Astfel, valorile energiilor libere în sistemul $CaCO_3—Al_2O_3$ la 1127°C sînt:

$$12CaCO_3 + 7Al_2O_3 \rightarrow 12CaO \cdot 7Al_2O_3 — 298.483 \text{ cal/mol} \quad (23)$$

$$3CaCO_3 + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 — 54.868 \text{ cal/mol} \quad (24)$$

$$CaCO_3 + 2Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot 2Al_2O_3 — 48.925 \text{ cal/mol} \quad (25)$$

$$CaCO_3 + Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 — 30.522 \text{ cal/mol} \quad (26)$$

Din cele arătate se constată că aluminatul monocalcic $CaO \cdot Al_2O_3$ este cel mai puțin stabil; mai stabil este $CaO \cdot 2Al_2O_3$, care este însă insolubil, iar stabilitatea cea mai bună o prezintă $12CaO \cdot 7Al_2O_3$.

Ca produs al hidratației aluminaților de calciu probabilitatea cea mai mare de formare o are compusul $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$, fapt verificat și de datele experimentale prezentate de L a i n e r [8]:

$$CaO \cdot Al_2O_3 + 4\ 1/3\ H_2O + aq = 1/3\ 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O + 4/3Al(OH)_3 + aq \quad (27)$$

$$\Delta G^\circ = — 10.000 \text{ cal/mol}$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 7H_2O + aq = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O + aq \quad (28)$$

$$\Delta G^\circ = — 69.000 \text{ cal/mol.}$$

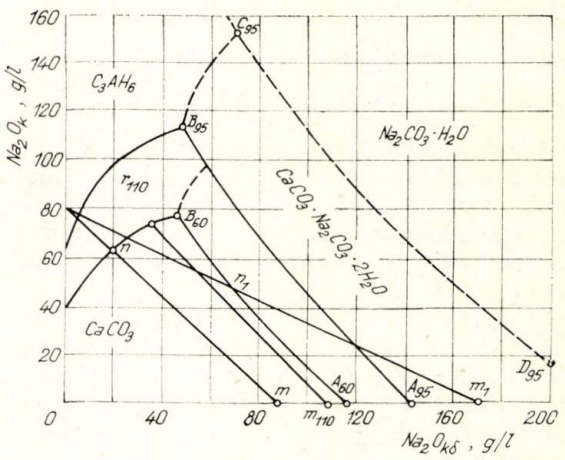


Fig. 9. Izotermele sistemului $3CaO—Al_2O_3 \cdot 6H_2O—Na_2CO_3—H_2O$ la 60 și 95°C.

Probabilitatea de formare a aluminaților de calciu hidratați scade în următoarea ordine: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$; $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13\ H_2O$; $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5H_2O$ și $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$.

Solubilizarea în medii alcaline. Compoziția finală a fazei lichide și solide la interacțiunea aluminaților de calciu cu soluțiile de sodă poate fi încadrată și descrisă de sistemul: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O—Na_2CO_3—H_2O$. Studiul tehnologiei de leșiere sodică pe baza acestui sistem, de multe ori nu a fost posibil datorită lipsei izotermelor necesare pentru temperaturile optime de leșiere. Cercetările cunoscute în acest domeniu au arătat că temperatura leșierii sodice, la care încă nu apar pierderi de componenți utili ca rezultat al interacțiunilor secundare, nu trebuie să fie mai mare de 60—70°C.

Pentru prezentarea compoziției fazei lichide în sistemul $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O—Na_2CO_3—H_2O$ trebuie să se traseze o diagramă (fig. 9) în coordonatele $Na_2O_{.carb}$ — Na_2O_k. Se indică pe această diagramă, în primul rînd faptul că la concentrații de sodă mai mari decît 30 g/l, în soluțiile de aluminat lipsesc ionii de calciu și în al doilea rînd concentrația oxidului de aluminiu din soluții se prezintă dependentă de concentrația alcaliilor caustice și se determină prin raportul molar $CaO \cdot Al_2O_3$ în aluminații de calciu și echilibrul din sistemul $Al_2O_3—Na_2O—H_2O$. Punctele care caracterizează curba de caustificare OB, exprimă compoziția soluțiilor la echilibru care se formează ca rezultat al interacțiunilor conform reacției:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3Na_2CO_3 + nH_2O \rightleftarrows 3CaCO_3 + 2NaAlO_2 + 4NaOH + (n + 4)H_2O. \quad (29)$$

Caracterul curbei de caustificare arată că pe măsură ce crește concentrația inițială a soluției de sodă, gradul ei de caustificare se micșorează. Descompunerea $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ după reacția (29) decurge la ridicarea concentrației de sodă a soluției inițiale, la acele limite la care faza solidă stabilă devine — $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$ — pirsonit. Interacțiunea

$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ cu soda solubilizată (pct. A) decurge după reacția:

$$3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O + 6\,Na_2CO_3 + nH_2O \rightleftarrows 3\,(CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O) + 2NaAl_2O_3 + 4NaOH + (n+2)\,H_2O \quad (30)$$

Astfel, cîmpul pirsonitei se limitează cu partea dreaptă a curbei de solubilizare a sodei în soluțiile alcaline de aluminați, CD. Punctul B corespunde compoziției soluției care se găsește în echilibru în același timp cu $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, $CaCO_3$ și pirsonit.

Poziția punctului B determină concentrația maximă a alcaliilor caustice care poate să se atingă la descompunerea $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ fără formare de pirsonit. Modificarea concentrației soluției sodice care inițial se găsea în punctul *A*, decurge după dreapta *m n* situată sub un unghi de 45° față de axa ordonatei pînă la punctul de intersecție cu curba de caustificare OB. În acest caz, dacă concentrația soluției sodice trece de A, compoziția fazei lichide ca rezultat al interacțiunii cu $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ se va modifica după dreapta *m n*, înclinată sub un unghi de 27° față de axa absciselor pînă la intersecția cu curba AB în punctul B. În acest moment compoziția soluției finale se va stabili în punctul B, iar mai departe se va modifica după curba BC. Concentrația maximă a soluției de aluminat în Al_2O_3 care se atinge la leșierea sodică a zgurilor de aluminați de calciu determină concentrația limită a alcaliilor caustice corespunzătoare punctului B și modulului caustic al soluției. Prin urmare, la temperatura de leșiere de 60—70°C se pot evita pierderile secundare, deoarece concentrația maximă a soluției de aluminat obținută la leșierea sodică a zgurilor de aluminați de calciu se limitează la maximum 90 g/l Al_2O_3.

Compușii zgurii care conțin calciu, reacționează ușor cu alcaliile sodice ca și cu soluțiile alcaline. Aceasta se explică prin faptul că potențialul termodinamic izobar — izoterm al reacției (31) este egal cu $\Delta G^\circ = -3.500$ cal/mol.

$$Ca(OH)_2 + CO_3^{2-} + aq = CaCO_3 + 2OH^- + aq \quad (31)$$

Prin urmare, la formarea carbonatului de calciu împreună cu $Ca(OH)_2$ la interacțiunea componenților zgurii cu soluțiile alcaline, ΔG° al reacției scade la valoarea de 3 500 cal/mol la formarea $CaCO_3$. Principalele reacții care pot avea loc sînt următoarele:

$$2\,CaO \cdot SiO_2 + 2CO_3^{2-} + H_2O + aq = 2\,CaCO_3 + SiO_3^{2-} + 2\,(OH)^- + aq \quad (32)$$

$$\Delta G^\circ = -165.000 \text{ cal/mol}$$

$$CaO \cdot Al_2O_3 + CO_3^{2-} + H_2O + aq = CaCO_3 + 2AlO_2 + 2\,(OH)^- + aq \quad (33)$$

$$\Delta G^\circ = -64.000 \text{ cal/mol}$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CO_3^{2-} + 2H_2O + aq = CaCO_3 + 2AlO_2^- + 4\,(OH)^- + aq \quad (34)$$

$$\Delta G^\circ = -10.000 \text{ cal/mol}$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O + 3CO_3^{2-} + aq = 3CaCO_3 + 2AlO_2^- + 4\,(OH)^- + 5H_2O + aq \quad (35)$$

$$\Delta G^\circ = -80.000 \text{ cal/mol}$$

$$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2CO_3^{2-} + aq = 2CaCO_3 + 2AlO_2^- + SiO_3^{2-} + aq \quad (36)$$

$$\Delta G^\circ = -49.000 \text{ cal/mol}$$

$$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + CO_3^{2-} + 4\,(OH)^- + aq = CaCO_3 + 2AlO^- + 2SiO^{2-} + 2H_2O + aq \quad (37)$$

$$\Delta G^\circ = -26.000 \text{ cal/mol}$$

Evaluarea potențialului termodinamic izobar-izoterm al reacțiilor de interacțiune a componenților zgurii cu soluțiile permite să se tragă concluzia că în soluțiile alcaline sodice este posibil să se descompună în totalitate compușii: $2CaO \cdot SiO_2$; $CaO \cdot Al_2O_3$; $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$, pe cînd posibilitatea trecerii în soluție a compușilor: $3CaO \cdot Al_2O_3$; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ este mult mai redusă.

O problemă deosebită o constituie, în cercetările științifice, interacțiunea γ și β — $2CaO \cdot SiO_2$ cu soluțiile de apă și alcalii, deoarece acesta este un component de bază al zgurilor aluminoase obținute prin topire reducătoare. Pe baza datelor recente publicate în literatura de specialitate [2—6] se pot trage în această privință următoarele concluzii:

— Pierderile secundare de alumină și alcalii la interacțiunea soluțiilor de aluminat cu β — $2CaO \cdot SiO_2$ sînt mult mai mari ca la interacțiunea cu γ — $2CaO \cdot SiO_2$.

— Prin analiza röentgenostructurală și cristalooptică s-a stabilit chimismul și mecanismul interacțiunilor γ — și β — $2CaO \cdot SiO_2$ cu apa și soluții de alcalii caustice și carbonați. Se consideră ca primă etapă descompunerea $2CaO \cdot SiO_2$ cu formare de $Ca(OH)_2$ și $Si(OH)_4$ în cazul soluțiilor apoase și $Ca(OH)_2$ și Na_2SiO_3 în cazul soluțiilor alcaline. Aceste produse reacționează între ele cu formarea hidrosilicaților de calciu de forma generală: $nCaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ unde $n \leqslant 2$. Prin prezența în soluție a sodei se formează de asemenea $CaCO_3$.

Bibliografie

1. Bollinger, I., Neta, A., Z. für Erzbergbau und Metallhüttenwessen, nr. 8, 1963, p. 434.
2. Hotărăscu, O., Mitran, V., Stoicovici — Rev. Metalurgia, **4**, 1970, p. 253.
3. Borovski Ambrus, Kohazsati Lajok **1**, 1961, p. 10.
4. * * * Contract colaborare 1970 între Uzina de alumină — Oradea și Catedra de metalurgia metalelor neferoase din cadrul Institutului Politehnic-București.
5. * * * Chimia fizică a elaborării oțelului.
6. Mazel, V. A., Melnicova, V. P. Țvet. Metalli nr. 4, 1965, p. 50.
7. * * * Contract colaborare 559/1969 între I.C.E.M. — București și Uzina de alumină — Oradea.
8. Lainer, I. Fabricarea aluminei, Moscova 1965.

M. R. Petrescu şi I. Georgescu

Obţinerea fluorurii de amoniu de înaltă puritate folosită în industria electronică

Dezvoltarea industriei electronice a condus la o creştere rapidă a numărului de substanţe chimice de înaltă puritate folosite în diverse scopuri.

Aceste substanţe, folosite pînă nu de mult aproape exclusiv în laboratoare drept reactivi pentru analiză, cu un volum de consum destul de redus, cu o puritate garantată, în care limitele de impurităţi admise sînt de ordinul a $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$, au început să fie folosite în producţia curentă a industriei electrotehnice.

Sensibilitatea şi fineţea de construcţie a pieselor, determinate de domeniul de întrebuinţare şi de gradul de siguranţă în folosirea acestora, au condus în final la reducerea conţinutului în impurităţi la limite cuprinse între $1 \cdot 10^{-2}$ şi $1^{-}10^{-6}$.

Comercializate sub diferite denumiri („Electrongrad" „Aristar" — Anglia, „Tranzistar" — S.U.A., „Suprapur", „Puranal" — R.F.G., „Pentru industria electronică" — Franţa, Italia), cantităţile folosite au sporit foarte mult prin întrebuinţarea lor direct în producţie, iar preţul lor a depăşit cu mult pe cel al reactivilor obişnuiţi.

Din această grupă de substanţe face parte şi fluorura de amoniu, cu formula NH_4F, folosită sub formă de cristale, dar mai ales, ca soluţie apoasă de concentraţie 40% ± 1, pentru curăţirea de bioxid de siliciu a pieselor metalice în diferite faze ale procesului de fabricaţie, înainte de stanare şi nichelare.

Natura şi proprietăţile fizico-chimice ale sării au un rol determinant în fixarea anticipată a condiţiilor, respectiv a parametrilor de lucru, şi pentru alegerea materialului de construcţie a aparaturii.

Cunoscînd greutatea moleculară a fluorurii de amoniu (37,04), căldura specifică (19,44 cal.) şi căldura de formare (-36,9 kcal/mol), s-a calculat temperatura rezultată din reacţie pentru obţinerea unei molecule gram de fluorură de amoniu, prin relaţia:

$$Q = \text{m.c.}\ (t_2 - t_1)$$

Înlocuind datele cunoscute, rezultă:

$$t_2 = \frac{36 \cdot 900}{37{,}04 \cdot 19{,}44} + 18 = 69{,}24^{\circ}\text{C}$$

În procesul de sinteză, pentru fiecare moleculă-gram de fluorură de amoniu cristale formată din acid fluorhidric gaz şi amoniac gaz, se degajă o cantitate de căldură care ridică temperatura masei de reacţie la 69,24°C.

Lucrîndu-se în soluţie apoasă, cunoaşterea temperaturii finale a fost orientativă pentru determinarea modului de lucru, care se poate face direct din acid fluorhidric şi amoniac prin introducerea treptată a unuia din reactanţi în stare gazoasă, peste al doilea reactant în soluţie apoasă, concomitent cu răcirea masei de reacţie. În aceste condiţii operaţia se poate realiza în aparatură construită din materiale plastice, rezistente la acţiunea corosivă a acidului fluorhidric, ca: polietilenă, polipropilenă, teflon etc., foarte ieftine ca valoare; în caz contrar, pentru obţinerea sării prin sublimare sau prin sinteză direct din acid fluorhidric anhidru, gaz sau lichidă, şi amoniac, gaz sau lichid, ar fi fost necesară folosirea unei aparaturi scumpe, construită din platină sau aliaje speciale [1, 2, 3], care să poată garanta obţinerea unui produs de înaltă puritate.

Fluorura de amoniu umedă şi în soluţie apoasă se descompune uşor chiar la temperaturi joase, cu pierdere de amoniac, rămînînd în final sarea acidă — bifluorura de amoniu ($NH_4F \cdot HF$); descompunerea creşte sensibil cu creşterea temperaturii, pe acest principiu existînd procedee de obţinere a bifluorurii de amoniu [7]. Sarea anhidră se topeşte prin încălzire, sublimînd în acelaşi timp cu rapiditate şi este foarte hidroscopică, umezirea producîndu-se extrem de repede [3].

Din acest motiv, s-a considerat că obţinerea sării prin sublimare, prin reacţii de dublu schimb din fluorură de calciu şi sulfat de amoniu sau din fluorură de calciu şi clorură de amoniu, este anevoioasă şi greu de aplicat în practică la nivel industrial, fiind necesare anhidrizarea prealabilă a reactanţilor, etanşeizarea perfectă a instalaţiei, iar aparatura trebuind să fie construită în acest caz din platină sau aliaje speciale, rezistente la temperaturi ridicate şi la acţiunea corosivă a acidului fluorhidric.

Fluorura de amoniu este solubilă în apă aproximativ 50% la 0°C; solubilitatea creşte puţin cu ridicarea temperaturii, începînd descompunerea. Solubilitatea sării descreşte sensibil în prezenţa amoniacului, fiind insolubilă în amoniac lichid [2, 3].

Cristalele de fluorură de amoniu, dar, mai ales, soluţia apoasă au, din acest motiv, o puternică tendinţă de disociere chiar la temperaturi joase [3], gradul de disociere crescînd cu temperatura, urmată de pierdere de amoniac [6].

Prin încercări practice de laborator, s-a stabilit că descompunerea sării în timpul concentrării soluţiilor apoase nu poate fi împiedicată chiar dacă în timpul operaţiei se trece permanent prin soluţie un curent de amoniac gaz.

În trecut, pînă la cunoaşterea acestor date, sarea se păstra în vase din sticlă, impurificarea cu siliciu fiind proporţională cu durata depozitării şi temperatura mediului. În prezent, sarea şi soluţia apoasă de fluorură de amoniu se păstrează în vase confec-

ţionate din polietilenă sau alte materiale plastice, care garantează păstrarea calităţii produsului timp îndelungat.

În practica industrială, plumbul, deşi aşezat în stînga hidrogenului în seria potenţialelor normale de electrod, este folosit pentru căptuşirea aparatelor, conductelor şi vaselor de absorbţie şi depozitare din industria acidului fluorhidric, aceasta explicîndu-se prin aceea că fluorura de plumb rezultată prin atacarea stratului superficial al metalului este foarte puţin solubilă în apă (4.10^{-8} g% la 18°C) şi în acid fluorhidric, formînd o peliculă protectoare la suprafaţa metalului, ce împiedică coroziunea ulterioară.

În ceea ce priveşte căile de obţinere a fluorurii de amoniu, în literatura de specialitate se găsesc numai date cu privire la obţinerea unui produs de calitate tehnic sau în cele mai multe cazuri, nu se indică calitatea produsului ce se obţine.

Căile principale de obţinere, devenite clasice, menţionate în special în literatura publicată pînă în 1940, sînt:

— Prin dublu schimb dintr-un amestec în anumită proporţie de fluorură de sodiu şi clorură de amoniu, urmată de încălzirea pînă la sublimarea sării (Berzelius), conform reacţiei:

$$NaF + NH_4Cl = NH_4F + NaCl \qquad (I)$$

sau din fluorură de calciu şi sulfat de amoniu, în aceleaşi condiţii, conform reacţiei:

$$CaF_2 + (NH_4)_2SO_4 = 2NH_4F + CaSO_4 \qquad (II)$$

— Prin sinteză directă din amoniac şi acid fluorhidric [1—3], conform reacţiei:

$$NH_3 + HF = NH_4F \qquad (III)$$

reactanţii fiind folosiţi în stare gazoasă, în soluţie apoasă sau alcoolică [1].

În toate cazurile menţionate în literatură, indiferent calea de obţinere a sării, materialul de construcţie a aparaturii este platina.

În funcţie de aceste date cunoscute, se poate aprecia că pentru obţinerea fluorurii de amoniu prin dublu schimb, urmată de sublimare, sau prin sinteză, o instalaţie cît de mică din platină, pentru producerea discontinuă sau continuă a unor cantităţi mici de sare, compusă dintr-o retortă şi un vas pentru condensare în primul caz, sau un vas de distilare pentru producerea acidului fluorhidric gaz sau soluţie apoasă — de calitate superioară — şi un vas de sinteză, în al doilea caz, ar fi foarte costisitoare şi, datorită manoperei mari necesare cînd se produc cantităţi mici de substanţă, ar conduce categoric la obţinerea unui produs cu preţ exagerat, care nu justifică investiţia.

Nici varianta confecţionării unei instalaţii din platină de capacitate mai mare, care să necesite o manoperă redusă, nu este indicată, deoarece şi în acest caz valoarea investiţiei pentru confecţionarea instalaţiei duce la rezultate negative din punct de vedere economic.

În ceea ce priveşte tehnologia de obţinere a fluorurii de amoniu prin aceste două variante, s-a considerat că varianta obţinerii sării prin sublimare conform reacţiilor (I) şi (II) prezintă dezavantaje hotărîtoare în cazul aplicării procedeului în practică, cînd se pune problema obţinerii unui produs de puritate înaltă, deoarece:

— este necesară anhidrizarea prealabilă a reactanţilor;

— sărurile folosite pentru dublu schimb trebuie să fie foarte pure;

— fluorurile respective trebuie importate, ţara noastră fiind deficitară în producerea lor.

Varianta obţinerii sării prin sinteză direct din acid fluorhidric şi amoniac, conform reacţiei (III), prezintă avantaje în cazul aplicării în practică, din următoarele motive:

— temperatura de lucru poate fi condusă prin reglarea debitului unuia sau ambilor reactanţi şi în acest caz la o temperatură mai joasă (sub 90°C); ca material de construcţie pentru aparatură pot fi folosite materiale plastice, perfect rezistente la acţiunea corosivă a acidului fluorhidric (polietilenă, polipropilenă, teflon);

— ambele materii prime sînt produse curent în ţară.

Partea experimentală

Calea de obţinere a fluorurii de amoniu prin sinteză se poate aplica în principal în trei variante, în funcţie de starea de agregare a reactanţilor:

— ambii reactanţi folosiţi în stare gazoasă;

— ambii reactanţi folosiţi în soluţii apoase;

— unul din reactanţi în soluţie apoasă sau alcoolică, al doilea în stare gazoasă.

Varianta I. S-a considerat că obţinerea fluorurii de amoniu prin sinteză din acid fluorhidric şi amoniac, ambele în stare gazoasă, nu este indicată a fi aplicată în practică, deoarece obţinerea acidului fluorhidric anhidru de calitate foarte bună, gaz sau lichid, se poate face numai pe aparatură din platină, atunci cînd limita de metale grele în produsul finit este $2 \cdot 10^{-4}$.

De asemenea, s-a ţinut seamă de faptul că în cazul aplicării în practica industrială a acestei variante, pentru manipularea acidului fluorhidric anhidru în condiţiile menţinerii calităţii, este necesară o instalaţie perfect etanşă, manipularea lui fiind obligatorie de efectuat la temperaturi joase; de asemenea, platina este scumpă şi posibilitatea folosirii ei ca material de construcţie a aparaturii, nu justifică investiţia.

Trebuie remarcat de asemenea că acidul fluorhidric anhidru prezintă o periculozitate extrem de ridicată pe linie de protecţia şi securitatea muncii.

Varianta a II-a. Obţinerea fluorurii de amoniu din soluţii concentrate de amoniac (30—35%) şi acid fluorhidric soluţie apoasă (40—70%) s-a considerat, de asemenea, că nu poate fi aplicată în practică, în aceste condiţii obţinîndu-se o soluţie de fluorură de amoniu cu o concentraţie maximă de 45% în NH_4F, din care cu greu se poate obţine sarea cristalizată, cu randamente acceptabile, prin cristalizare obişnuită sau prin insolubilizare, iar concentrarea soluţiei este practic imposibilă.

Varianta a III-a. S-a considerat că obţinerea fluorurii de amoniu în condiţiile cînd unul din reactanţi este în soluţie apoasă sau alcoolică, iar al doilea în

stare gazoasă este cea mai indicată metodă și anume folosind acidul fluorhidric în soluție apoasă și amoniacul în stare gazoasă.

Această variantă are avantajul că poate fi aplicată ușor în practica industrială, avînd în vedere că:

— reacția poate fi condusă cu ușurință prin reglarea debitului de amoniac ce se introduce în soluția apoasă de acid fluorhidric;

— în acest mod se obține o soluție concentrată de fluorură de amoniu în apă, din care, prin saturare cu amoniac și răcirea masei de reacție în acest timp, se obține depunerea de cristale de fluorură de amoniu; prin separarea acestor cristale de apele mume se obține, totodată, și o purificare suplimentară a produsului finit;

— toate fazele procesului tehnologic pot fi realizate în acest caz în aparatură de polietilenă, foarte ieftină ca valoare;

— periculozitatea pe linie de protecția și securitatea muncii este redusă.

Experimentările la nivel de laborator s-au efectuat prin aplicarea variantei a III-a, efectuîndu-se probe cu soluții de acid fluorhidric de concentrație 39% ± 1, 49% ± 1 și 55%, ale căror caracteristici calitative sînt trecute în tabela 1.

În toate experimentările s-a folosit ca vas pentru sinteză un container confecționat din polietilenă de formă cilindrică, cu capac, care s-a fixat într-o baie de gheață; din același material este construită și conducta de transport al amoniacului de la vasul spălător ce conține o soluție de NaOH 10%, cufundată cu celălalt capăt în acidul fluorhidric.

În container se introduce acidul fluorhidric cîntărit; printr-un reductor de presiune montat la recipientul de păstrare a amoniacului lichid, s-a reglat astfel debitul de gaz, încît masa de reacție să nu degaje vapori de acid fluorhidric și amoniac, alimentîndu-se permanent cu gheață baia de răcire a vasului de sinteză.

După introducerea unui exces de 10% greutate amoniac gaz, față de cantitatea teoretic necesară pentru neutralizarea acidului fluorhidric luat în lucru, în masa de reacție, răcită sub 10°C, a apărut un depozit abundent de cristale de fluorură de amoniu, care s-au separat de apele-mume prin centrifugare,

Tabela 1

CARACTERISTICILE MATERIILOR PRIME FOLOSITE ÎN EXPERIMENTĂRI

Nr. crt.	Denumirea materiei prime	Normă de calitate	Principalele caracteristici	
			denumirea	valoarea
1	Acid fluorhidric de concentrație: 39%±1,49%±1,55%	—	Cloruri (Cl)	$2 \cdot 10^{-4}$
			Sulfați (SO_4)	$4 \cdot 10^{-3}$
			Silicați (SiO_2)	$1 \cdot 10^{-2}$
			Fier (Fe)	$2 \cdot 10^{-4}$
			Metale grele (Pb)	$2 \cdot 10^{-4}$
			Arsen (As)	$3 \cdot 10^{-4}$
			Reziduul la calcinare	$2 \cdot 10^{-3}$
2	Amoniac gaz	STAS 448-52	Conf. STAS	Conf. STAS

folosind pentru reținerea cristalelor pînză deasă din relon.

După 5 min de la începerea operației de centrifugare, la o rotire a tamburului centrifugii cu o turație mai mare de 900 rot/min, cristalele de fluorură de amoniu dozează un conținut în substanță activă de 92—93%. Pentru reducerea conținutului în apă al cristalelor, acestea s-au spălat direct pe centrifuga în mers — cu turația micșorată — cu acetonă tehnică proaspăt distilată, în proporția de aproximativ 1 parte acetonă pentru 5 părți cristale, obținîndu-se apoi, după 2 min de rotire a tamburului cu turația maximă, cristale cu conținut în substanță activă de peste 96%.

Eliminarea urmelor de acetonă din cristale s-a realizat prin menținerea lor în vid 24 de ore la temperatura ambiantă; în continuare, cristalele s-au menținut 15—30 min. în atmosferă uscată de amoniac gaz, pentru neutralizarea acidității libere.

Imediat după această operație, cristalele s-au ambalat în flacoane de polietilenă cu închidere ermetică.

Pentru obținerea soluției apoase de fluorură de amoniu de concentrație 40% ± 1, cristalele rezultate de la prima centrifugare, nespălate cu acetonă, s-au dizolvat într-o cantitate de apă distilată răcită sub 20°C, calculată în funcție de concentrația cristalelor de fluorură de amoniu stabilită analitic; după filtrarea soluției la vid, folosind ca strat filtrant hîrtie de filtru cu pori deși, spălată în prealabil cu o soluție de acid fluorhidric 5% și apoi cu apă distilată, și după neutralizarea eventuală a soluției cu amoniac gaz (pînă la *p*H mai mare de 7), aceasta s-a ambalat în flacoane de polietilenă. Operația de dizolvare a cristalelor s-a efectuat în vasul folosit pentru sinteză, iar filtrarea soluției la vid s-a efectuat pe aparatură obișnuită pentru filtrare la vid confecționată din polipropilenă.

Fluxul tehnologic al procedeului aplicat în experimentările efectuate la nivel de laborator (tabela 2) este foarte simplu și ușor de aplicat în practică.

Interpretarea rezultatelor

Randamentele obținute cu acizi de diferite concentrații și parametri de lucru realizați arată că cel mai avantajos este a se lucra cu acid fluorhidric de concentrație 39% ± 1. Folosirea soluțiilor cu concentrații mai mari, păstrînd neschimbate durata operației, presiunea de lucru, excesul de amoniac și luînd în lucru aceeași cantitate de acid, a dus la o creștere neînsemnată a randamentului, fiind necesară scăderea temperaturii masei de reacție în timpul sintezei, parametru costisitor de realizat în condițiile aplicării procedeului în practică la nivel industrial; o creștere a excesului de amoniac gaz, folosit în vederea obținerii unei cantități mai mari de cristale de fluorură de amoniu, nu a dus la rezultate practice și economice pozitive, deoarece în acest caz temperatura masei de reacție a trebuit și mai mult scăzută, pentru reținerea excesului suplimentar de amoniac gaz.

În tabela 3 sînt trecuți parametrii de lucru și randamentele obținute în probe efectuate cu acid fluorhidric de diferite concentrații, randamentele înscrise în tabelă fiind randamentele medii pe 6 probe.

Tabela 2

PARAMETRII DE LUCRU ŞI RANDAMENTELE MEDII OBŢINUTE ÎN EXPERIMENTĂRILE PRELIMINARE

Conc. % a sol. de HF	Presiunea de lucru	Temperatura de lucru, °C,	Exces NH_3 în greutate, %	Timp, h	Cantit. HF luat în lucru g	Randament, %
39±1	Atmosferică	Sub 10	10	8	2.000	75,1
49±1	Atmosferică	Sub 0	10	8	2.000	77,3
55	Atmosferică	Sub —3	10	8	2.000	78,4

Tabela 3

FLUXUL TEHNOLOGIC

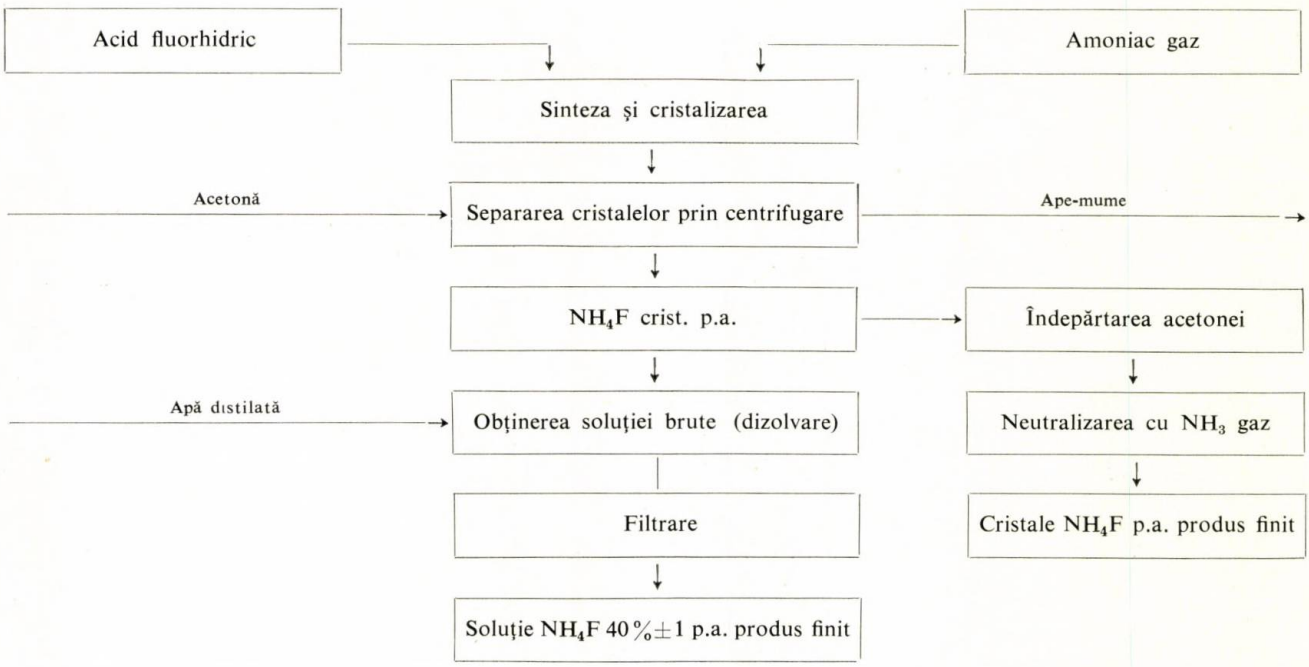


Tabela 4

CARACTERISTICILE FLUORURII DE AMONIU SOLUŢIE 40% LIVRATĂ DE UNELE FIRME IMPORTANTE ŞI CARACTERISTICILE PRODUSULUI REZULTAT DIN EXPERIMENTARE

Denumirea impurităţilor	Valoarea limitei — Firma producătoare			
	Prolabo (Franţa) 1970/71	Carlo Erba (Italia) 1970/71	Mallinckrodt (S.U.A.) (1970)	Produs rezultat din experimentare (1971)
Conţinut, %	39—41	39—41	39—41	39—41
Aciditate liberă	1 ml 1,0 N NaOH	—	—	1 ml 1,0 N NaOH
pH (25°)	—	7,8±0,4	—	—
Reziduu la calcinare (sulfatat)	$4\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-2}$	sub $3\cdot10^{-3}$
Cloruri (Cl)	$2\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-4}$	sub $2\cdot10^{-4}$
Sulfaţi (SO_4)	$4\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	sub $1\cdot10^{-3}$
Metale grele (Pb)	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	sub $2\cdot10^{-4}$
Fier (Fe)	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	sub $2\cdot10^{-4}$
Arsen (As)	$8\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{-5}$
Siliciu (SiO_2)	Probă negativă	$1\cdot10^{-1}$ (SiF_6)	—	sub $1{,}10^{-2}$
Fosfaţi (PO_4)	—	$3\cdot10^{-4}$	—	—
Azotaţi (NO_3)	—	$1\cdot10^{-2}$	—	—
Cadmiu (Cd)	—	$1\cdot10^{-4}$	—	—
Cupru (Cu)	—	$1\cdot10^{-4}$	—	—
Zinc (Zn)	—	$1\cdot10^{-4}$	—	—

* Valorile limitelor pentru produsul cristalizat sînt de 2,5 ori mai mari.

Comparînd rezultatele, se poate considera că efectul modificator se poate realiza cu rezultate pozitive păstrînd ceilalți parametri de lucru neschimbați, numai prin creșterea presiunii în instalație, creată prin atmosferă de amoniac.

Lipsa unei aparaturi închise construită din materiale plastice în momentul efectuării experimentărilor, care să permită sinteza la presiune atmosferică ușor mărită, nu a permis încercările în această direcție.

Calitatea fluorurii de amoniu în soluție apoasă de concentrație 40% ± 1, obținută din experimentare, este trecută în tabela 4; pentru comparare, în tabelă s-au trecut și caracteristicile calitative ale fluorurii de amoniu livrată de unele firme renumite producătoare de reactivi și substanțe de puritate înaltă, folosite în industria electronică.

Concluzii

1. În urma experimentărilor efectuate la nivel de laborator pentru obținerea fluorurii de amoniu cristalizate și soluției apoase de concentrație 40% ± 1, de puritate înaltă, care să poată fi folosite în industria electronică și ca reactiv, rezultă că cel mai indicat este a se lucra cu acid fluorhidric de concentrație 39% ± 1, a cărui calitate trebuie să fie foarte apropiată de prevederile calitative ale produsului finit.

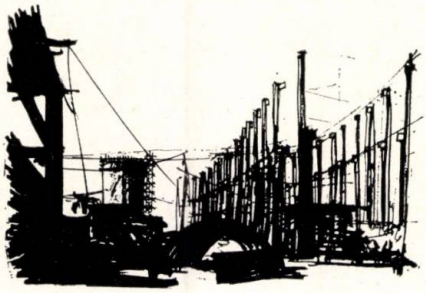
2. S-a stabilit că polietilena poate fi folosită ca material de construcție pentru vasul de sinteză și conducta de transport al amoniacului gaz, fiind perfect rezistentă sub 90°C la acțiunea corosivă a fluorurii de amoniu și a acidului fluorhidric.

3. Din punct de vedere calitativ, este de consemnat că probele rezultate din experimentare sînt superioare calitative la majoritatea parametrilor, pentru aceste sortimente de fluorură de amoniu livrate de firme renumite producătoare de asemenea substanțe.

4. Se poate considera că procedeul experimentat și stabilit la nivel de laborator poate fi aplicat și la nivel de producție semi-industrială, fără a fi necesară schimbarea fluxului tehnologic și a tehnologiei folosite.

Bibliografie

1. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie – 8 Auflage – sistem Leipzig – Berlin nr. 23, 1936, p. 145–149.
2. Ulmans Encyclopädie der Technischer Chemie – Berlin, 7, 1969, p. 584.
3. Pascal, P., 10, 1956, p. 159–160, Ed. Masson et Cie- Paris.
4. Kirk, R. și Othner, D. Encyclopedia of. Chemical technology, New York, 6, 1951, p. 676.
5. Ripan, R. și Liteanu, C., Microsemianaliza calitativă, Ed. tehnică București, 1954.
6. Hamann, Sefton, D. si Linton, M. (Div. Appl. Chem., C.S.I.R.O. Melbourne, Australia) J. Chem. Phys. 51 (U), 1969, 1660-1 (Eng) – Ionic nature of liquide ammonium fluoride.
7. * * * Ugin Kuklmann, Pat. Fr. 1.555.754 (Cl. C. Ole) 31 ian. 1969, Appl. 30. nov. 1967, prep. of dry ammonium bifluoride.



E. Dutkai

CONTRIBUȚII LA MODELAREA REACTOARELOR CATALITICE IN STRAT FIX

Reactorul catalitic în strat fix constituie utilajul cheie în multe tehnologii chimice. Prin activitatea (conversia) și selectivitatea (randamentul) catalizatorului, el determină adesea economicitatea întregului proces. Este cunoscut faptul că de cele mai multe ori aceste calități ale catalizatorului sînt alterate atunci cînd are loc o mărire la scară prin trecerea de la un reactor de laborator sau pilot la unul industrial.

Privit în ansamblu, la un reactor catalitic se disting două aspecte — unul macroscopic și altul microscopic. La scară macroscopică se notează o distribuție a temperaturii și a concentrației în stratul catalitic în condițiile obișnuite de lucru neizoterme și neadiabate. Are loc o dispersie a masei și a căldurii atît în direcție radială cît și axială, o condiție care diferă considerabil de cea a unui reactor de laborator izoterm. În consecință particula de catalizator trebuie să-și exercite rolul ei în condițiile unui domeniu larg de variație a temperaturii și a concentrației fazei gazoase.

Pentru a cunoaște aspectul microscopic al fenomenului trebuie luată în considerare o singură particulă de catalizator. Deoarece majoritatea suprafeței catalizatorului se găsește în interiorul porilor granulei are loc o difuzie a reactanților în pori urmată de reacția de suprafață pe centrii activi ai suprafeței și de difuzia produșilor de reacție prin pori spre exteriorul granulei. Dacă în model și prototip se folosesc aceleași particule de catalizator, cum se întîmplă în general, se poate admite o similitudine a fenomenelor sub aspect microscopic. Rămîne de elucidat problema similitudinei la nivel macroscopic.

Se menționează că analiza dimensională nu a dus la rezultate mulțumitoare în ceea ce privește modelarea reactoarelor în general, datorită numărului mare de parametri fizici de care trebuie ținut seamă chiar și în cazul unei similitudini parțiale.

În ceea ce privește transportul termic, care nu este abordat în această lucrare se admite că există o similitudine termică între model și prototip determinată de egalitatea diferențelor de temperatură între axul și peretele reactorului și egalitatea raportului dintre cantitatea de căldură evacuată în direcție radială și cantitatea totală de căldură transportată [17, 28]. Din aceste considerente se poate determina raza reactorului industrial, mărime considerată deci cunoscută în calculele următoare.

Problema care se pune deci, este de-a caracteriza cantitativ un proces de amestecare la care volumele elementare de fluid se depășesc, curg în paralel sau se amestecă unul cu celălalt pentru a rezulta o distribuție a duratelor de staționare a fluidului în reactor. Scopul acestei lucrări este obținerea unei expresii pentru concentrația medie a reactantului la ieșirea dintr-un reactor catalitic în strat fix în cazul unei curgeri neideale de tipul cu deplasare totală dispersată (radial și axial). Această expresie va fi soluția analitică a ecuației diferențiale a bilanțului de masă pentru acest tip de curgere. Deși această ecuație în forma ei dată mai jos, ec. (1) sau într-o formă simplificată (fără termenul de dispersie radială și în regim staționar) a fost mult utilizată de diverși autori [1, 2, 4, 9, 10, 12] pentru determinarea criteriilor de dispersie, Péclet axial și radial, condițiile limită folosite au fost acelea corespunzătoare condițiilor experimentale din aceste determinări (injectare de trasori după o funcție beta). În literatura cercetată însă nu s-a prezentat pînă în prezent o expresie analitică riguroasă a concentrației medii a reactantului la ieșirea dintr-un reactor tubular în care are loc o curgere cu deplasare totală dispersată axial și radial în condițiile lui limită reale de funcționare. Odată cunoscută această concentrație se pot calcula cele două momente care o caracterizează, media și dispersia. Egalitatea acestora în model și prototip va asigura aceeași distribuție a timpilor de staționare în cele două reactoare.

Modelul matematic

Se adoptă modelul dispersional pentru caracterizarea curgerii neideale a fluidului [1] prin stratul catalitic cu următoarele premize simplificatoare:

1. Există o curgere a masei principale a fluidului într-o singură direcție, axială, cu o viteză medie (constantă), deci o curgere cu deplasare totală.

2. Dispersia radială și axială a fluidului este caracterizată de cîte un coeficient de dispersie radial și axial care sînt independenți de poziția din strat deci constanți.

3. Simetrie radială a transportului de masă în stratul catalitic.

4. Fluidul are o densitate constantă:

Se consideră un reactor catalitic în strat fix, în regim continuu, cu lungimea L în care fluidul curge cu o viteză w constantă, în care componentele reacției sau reactantul se amestecă axial și radial, amestecare caracterizată printr-un coeficient de dispersie axială D_a și respectiv radială D_r. Se presupune că reacția este de tipul

$$A \rightarrow \text{produse}$$

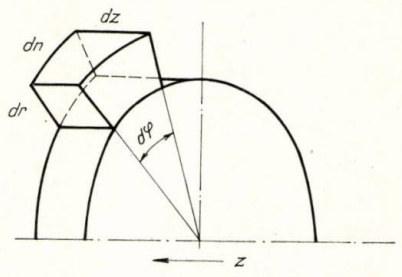


Fig. 1. Element de volum dr dz dn din stratul catalitic.

avînd o viteză de reacţie dată de relaţia

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = \bar{k}C_A$$

unde $\bar{k}$ este constanta efectivă a vitezei de reacţie — o funcţie de diferitele trepte de difuzie din exteriorul şi interiorul granulei de catalizator cît şi de constanta vitezei reacţiei de suprafaţă.

Pentru un volum elementar al reactorului, *dr dn dz* arătat în figura 1 unde $dn = r\,d$, bilanţul general de materiale pentru oricare component al reacţiei este:

intrare = ieşire + consum prin reacţie + acumulare

care pentru componentul *A* devine

$(\text{intrare—ieşire})_{\text{flux de fluid}} + (\text{intrare—ieşire})_{\text{dispersie axială}} + (\text{intrare} - \text{ieşire})_{\text{dispersie radială}}$ + consum prin reacţie = acumulare.

Termenii individuali, exprimaţi în Moli A/timp sînt următorii:

1. Prin curentul de fluid în direcţia *z* (axială).

intrare $n_z = wC_A\,dr\,dn$

ieşire $n_z + dn_z = \left(wC_A + w\frac{\partial C_A}{\partial z}\,dz\right) dr\,dn$

de unde $dn_z = w\frac{\partial C_A}{\partial z}\,dz\,dr\,dn$

2. Prin dispersie în direcţia *z* (axială).

intrare $n_a = -D_a\frac{\partial C_A}{\partial z}\,dr\,dn$

ieşire $n_a + dn_a = -Da\frac{\partial}{\partial z}\left(C_A + \frac{\partial C_A}{\partial z}\,dz\right) dr\,dn$

de unde $dn_a = -D_a\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\,dz\,dr\,dn$

3. Prin dispersie în direcţia *r* (radială).

intrare $n_r = -D_r\frac{\partial C_A}{\partial r}\,dz\,dn =$

$$= -D_r\frac{\partial C_A}{\partial r}\,dz\,r\,d\varnothing$$

ieşire $n_r + dn_r =$

$$= -Dr\frac{\partial}{\partial r}\left[C_A + \frac{\partial C_A}{\partial r}\,dr\right](r + dr)\,dz\,d\varnothing$$

$$= -Dr\left[\frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2}\,dr\right](r + dr)\,dz\,d\varnothing$$

Neglijînd termenul care conţine produsul *dr dr* se obţine:

$$dn_r = -D_r\left(\frac{1}{r}\frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2}\right) dr\,dz\,dn$$

4. Consum prin reacţie

$$(-r_A)\,V = -r_A\,dr\,dz\,dn$$

5. Acumulare

$$\frac{\partial C_A}{\partial t}\,dr\,dz\,dn$$

Ecuaţia finală va fi

$$-w\frac{\partial C_A}{\partial z} + D_r\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C_A}{\partial r}\right) + D_a\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + \bar{k}\,C_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} \qquad (1)$$

Se consideră următoarele condiţii limită:

Condiţia iniţială este

$$C_A = 0 \qquad \text{pentru } t = 0 \qquad (2)$$

Se admite că are loc o dispersie axială la intrarea în stratul de catalizator folosind deci condiţia lui Danckwerts [4]

$$w\,C_{A0} = w\,C_A - D_a\frac{\partial C_A}{\partial z} \qquad \text{pentru } z = 0 \qquad (3)$$

La peretele reactorului

$$\frac{\partial C_A}{\partial_r} = 0 \qquad \text{pentru } r = R \qquad (4)$$

La ieşirea din stratul de catalizator avem:

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \qquad \text{pentru } z = L \qquad (5)$$

Pentru a avea variabilele sub formă nedimensională se fac următoarele substituţii:

$$C^\star = \frac{C_A}{C_{A0}}\;;\quad \theta = \frac{t}{\tau} = \frac{t}{L/w}\;;\quad r^\star = \frac{r}{R}\;;\quad z^\star = \frac{z}{L} \qquad (6)$$

Ecuaţiile (1), (2), (3), (4) şi (5) devin

$$-\frac{\partial C^\star}{\partial z^\star} + \frac{L}{R}\cdot\frac{1}{P_r}\left[\frac{\partial^2 C^\star}{\partial r^{\star 2}} + \frac{1}{r^\star}\frac{\partial C^\star}{\partial r^\star}\right] + \frac{1}{P_a}\cdot\frac{\partial^2 C^\star}{\partial z^{\star 2}} + \tau\,\bar{k}\,C^\star = \frac{\partial C^\star}{\partial \theta} \qquad (7)$$

unde

$$P_r = \frac{R\,w}{D_r}\;;\qquad P_a = \frac{L\,w}{D_a} \qquad (8)$$

şi

$$C^\star = 0 \quad \text{pentru } \theta = 0 \qquad (9)$$

$$1 = C^\star - \frac{1}{P_a}\frac{\partial C^\star}{\partial z^\star} \quad \text{pentru } z^\star = 0 \qquad (10)$$

$$\frac{\partial C^\star}{\partial r^\star} = 0 \qquad \text{pentru } r^\star = 1 \qquad (11)$$

$$\frac{\partial C^\star}{\partial z^\star} = 0 \qquad \text{pentru } z^\star = 1 \qquad (12)$$

Modelul este deci caracterizat de următorii parametri:

P_a — criteriul Péclet axial
P_r — criteriul Péclet radial
τ — timpul mediul de staționare în stratul catalitic
k — constanta efectivă a vitezei de reacție.

Concentrația medie a reactantului la ieșirea din reactor E (θ) unde:

$$E(\theta) = 2\int_0^1 r^* C^* (1, r^*, \theta)\, dr^* \tag{13}$$

este media integrală pe rază a soluției ecuației (7) pentru $z^* = 1$ cu condițiile limită (9), (10), (11) și (12).

Soluționarea ecuației diferențiale

Pentru a elimina variabila r^* din sistem se aplică în primul rînd transformata H a n k e l [6] a funcției C^* (r^*, z^*, θ) definită de relația

$$J(C^*) = \int_0^1 r^*\, C^* J_0 (r^* \xi_n)\, dr^* = R_n \tag{14}$$

Cu ajutorul regulilor standard ale operatorului ecuațiilor B e s s e l [6] se obține

$$-\frac{\partial R_n}{\partial z^*} - \frac{L}{R}\frac{1}{P_r}\cdot\xi_n^2 R_n + \frac{1}{P_a}\frac{\partial^2 R_n}{\partial z^{*2}} + \\ + \tau\,\bar{k}\,R_n = \frac{\partial R_n}{\partial \theta} \tag{15}$$

unde ξ_n sînt rădăcinile ecuației

$$J_1(\xi_n) = 0 \tag{16}$$

rezultată din transformata Hankel a condiției limită (11).

Pentru celelalte condiții limită rezultă:

$$R_n = 0 \qquad \text{pentru } \theta = 0 \tag{17}$$

$$\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} = R_n - \frac{1}{P_a}\frac{\partial R_n}{\partial z^*} \qquad \text{pentru } z^* = 0 \tag{18}$$

$$\frac{\partial R_n}{\partial z^*} = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 1 \tag{19}$$

Funcția originală C^* respectiv inversa transformatei Hankel este dată de:

$$C^* = 2\sum_{n=1}^{\infty} R_n \frac{J_0 (r^* \xi_n)}{J_0^2 (\xi_n)} \tag{20}$$

Pentru a omogeniza condițiile limită la $z^* = 0$ și $z^* = 1$ se face următoarea schimbare de variabilă

$$V_n = R_n - \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} \tag{21}$$

Înlocuind în ecuațiile (15), (17), (18) și (19) rezultă:

$$-\frac{\partial V_n}{\partial z^*} + \frac{1}{P_a}\frac{\partial^2 V_n}{\partial z^{*2}} + \left[\tau\,\bar{k} - \frac{L}{R}\frac{1}{P_r}\xi_n^2\right] V_n + \\ + \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}\left[\tau\,\bar{k} - \frac{L}{R}\frac{1}{P_r}\xi_n^2\right] = \frac{\partial V_n}{\partial \theta} \tag{22}$$

$$V_n + \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} = 0 \qquad \text{pentru } \theta = 0 \tag{23}$$

$$\frac{1}{P_a}\frac{\partial V_n}{\partial z^*} - V_n = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 0 \tag{24}$$

$$\frac{\partial V_n}{\partial z^*} = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 1 \tag{25}$$

Pentru a ușura aplicarea transformatei Fourier, trebuie eliminată derivata întîi a funcției V_n în raport cu z^*. Pentru aceasta se face următoarea substituție:

$$W = e^{-\frac{P_a}{2} z^*} V_n \tag{26}$$

înlocuind se obține:

$$\left[\tau\,\bar{k} - \frac{L}{R}\frac{1}{P_r} - \frac{P_a}{4}\right] W + \frac{1}{P_a}\frac{\partial^2 W}{\partial z^{*2}} + \\ + \left[\tau\,\bar{k} - \frac{L}{R}\frac{1}{P_r}\xi_n^2\right] e^{-\frac{P_a}{2} z^*} \cdot \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} = \frac{\partial W}{\partial \theta} \tag{27}$$

$$W + \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} e^{-\frac{P_a}{2} z^*} \cdot = 0 \qquad \text{pentru } \theta = 0 \tag{28}$$

$$\frac{\partial W}{\partial z^*} - \frac{P_a}{2} W = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 0 \tag{29}$$

$$\frac{\partial W}{\partial z^*} + \frac{P_a}{2} W = 0 \qquad \text{pentru } z^* = 1 \tag{30}$$

Sistemul este acum într-o formă în care se poate aplica o transformată Fourier trigonometrică. Se definește această transformată

$$F(W) = \int_0^1 W (\alpha_m \cos \alpha_m z^* + \\ + \frac{P_a}{2}\sin \alpha_m z^*)\, dz^* = G_m = G \tag{31}$$

Transformata Fourier are proprietățile:

$$F\left(\frac{\partial^2 W}{\partial z^{*2}}\right) = -\alpha_m^2 G \tag{32}$$

$$F\left(e^{-\frac{Pa}{2} z^*}\right) = e^{-\frac{P_a}{2}} \sin \alpha_m + \\ + \frac{\alpha_m - e^{-\frac{P_a}{2}}\left(\alpha_m \cos \alpha_m + \frac{P_a}{2}\sin \alpha_m\right)}{\alpha_m^2 + \left(\frac{P_a}{2}\right)^2} P_a \equiv \varepsilon_m \tag{33}$$

Transformata inversă este dată de:

$$W = 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(\alpha_m \cos \alpha_m z^* + \frac{P_a}{2}\sin \alpha_m z^*\right)}{\alpha_m^2 + \frac{P_a^2}{4} + P_a} G_m \tag{34}$$

ea se obține pe baza proprietății de ortogonalitate a funcțiilor $\left[\alpha_m \cos \alpha_m z^* + \frac{P_a}{2}\sin \alpha_m z^*\right]$ unde α_m este o rădăcină a ecuației

$$\operatorname{tg} \alpha_m = \frac{P_a \alpha_m}{\alpha_m^2 + \left(\frac{P_a}{2}\right)^2} \tag{35}$$

obținută din condițiile limită (29) și (30) [30]

Înlocuind în ecuațiile (27) și (28) rezultă

$$\left[\tau \bar{k} - \frac{L}{R}\frac{1}{P_r} - \frac{P_a}{4} - \frac{\alpha_m^2}{P_a}\right] G + \varepsilon_m \left[\tau \bar{k} - \right.$$

$$\left. - \frac{L}{R}\frac{1}{P_r}\xi_n^2\right]\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} = \frac{\partial G}{\partial \theta} \tag{36}$$

$$G + \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}\varepsilon_m = 0 \qquad \text{pentru } \theta = 0 \tag{37}$$

În final se folosește transformata Laplace a funcției G, definită de:

$$L(G) = \int_0^\infty e^{-p\theta} G \, d\theta = H \tag{38}$$

ea are proprietatea:

$$\mathfrak{L}\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right) = p\mathfrak{L}(G) - G_0 \tag{39}$$

unde $G_0 = G$ pentru $\theta = 0$

Înlocuind în ecuația (36) se obține

$$\left[\tau \bar{k} - \frac{L}{R}\frac{1}{P_r} - \frac{P_a}{4} - \frac{\alpha_m^2}{P_a}\right] H + \frac{1}{p}\varepsilon_m \left[\tau \bar{k} - \right.$$

$$\left. - \frac{L}{R}\frac{1}{P_r}\xi_n^2\right]\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} = pH - \frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} \tag{40}$$

Pentru simplificare se fac următoarele notații:

$$\left[\frac{L}{R}\frac{1}{P_r} + \frac{P_a}{4} + \frac{\alpha_m^2}{P_a} - \tau \bar{k}\right] \equiv A_m \tag{41}$$

$$\varepsilon_m \left[\tau \bar{k} - \frac{L}{R}\frac{1}{P_r}\cdot \xi_n^2\right]\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} \equiv B_{mn} \tag{42}$$

$$\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n} \equiv a_n \tag{43}$$

Ecuația (40) va fi atunci de forma:

$$[p + A_m] H = \frac{1}{p} B_{mn} + a_n$$

de unde

$$H = \frac{B_{mn} + p a_n}{p(p + A_m)} \tag{44}$$

Deoarece funcția transformată, H se prezintă sub forma unui raport între două polinoame respectiv în cazul acesta de binoame în p se va folosi pentru găsirea originalului metoda reziduurilor [32].

Se obține astfel pentru G, expresia:

$$G = \frac{B_{mn}}{A_m} + \left(a_n - \frac{B_{mn}}{A_m}\right) e^{-A_m \cdot \theta} \tag{45}$$

Cu ajutorul inversei transformatei Fourier, ecuația (34) se obține W.

$$W = 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha_m \cos \alpha_m z^* + (P_a/2) \sin \alpha_m z^*}{\alpha_m^2 + (P_a/2)^2 + P_a} \cdot \left[\frac{B_{mn}}{M_m} + \right.$$

$$\left. + \left(a_n - \frac{B_{mn}}{A_m}\right) e^{-A_m \theta}\right] \tag{46}$$

Din ecuația (26) rezultă V_n

$$V_n = 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha_m \cos \alpha_m z^* + (P_a/2) \sin \alpha_m z^*}{\alpha_m^2 + (P_a/2)^2 + P_a} \left[\frac{B_{mn}}{A_m} + \right.$$

$$\left. + \left(a_n - \frac{B_{mn}}{A_m}\right) e^{-A_m \theta}\right] e^{\frac{P_a}{2} z^*} \tag{47}$$

și din ecuația (21) se obține R_n

$$R_a = a_n + 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha_m \cos \alpha_m z^* + (P_a/2) \sin \alpha_m z^*}{\alpha_m^2 + (P_a/2)^2 + P_a} \left[\frac{B_{mn}}{A_m} + \right.$$

$$\left. + \left(a_n - \frac{B_{mn}}{A_m}\right) e^{-A_m \theta}\right] e^{\frac{P_a}{2} z^*} \tag{48}$$

în final ținînd cont că transformata Hankel a lui 1 este $\frac{J_1(\xi_n)}{\xi_n}$, concentrația nedimensională C^* rezultă din ecuația (20)

$$C^* = 1 + 4\sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(r^* \xi_n)}{J_0^2(\xi_n)} \times$$

$$\times \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha_m \cos \alpha_m z^* + (P_a/2) \sin \alpha_m z^*}{\alpha_m^2 + (P_a/2)^2 + P_a} \times \tag{49}$$

$$\times \left[\frac{B_{mn}}{A_m} + \left(1 - \frac{B_{mn}}{A_m}\right) e^{-A_m \theta}\right] e^{\frac{P_a}{2} z^*}$$

Cu ajutorul ecuației (13) se poate calcula acum expresia funcției de distribuție a timpului de staționare $E(\theta$ respectiv concentrația media a reactantului la ieșirea din reactor în funcție de timp.

$$E(\theta) = 1 + 8\sum_{m=1}^{\infty} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \psi_{mn} \left[\frac{B_{mn}}{A_m} + \right.$$

$$\left. + \left(1 - \frac{B_{mn}}{A_m}\right) e^{-A_m \theta}\right] e^{\frac{P_a}{2}} \tag{50}$$

unde

$$\psi_{mn} = \frac{J_1(\zeta_n)}{\xi_a J_0^2(\xi_n)} \cdot \frac{\alpha_m \cos \alpha_m + (P_a/2) \sin \alpha_m}{\alpha_m^2 + (P_a/2)^2 + P_a}. \tag{51}$$

Pentru a caracteriza această distribuție se vor determina momentul de ordinul 1 în raport cu originea μ_1 (media distribuției) și momentul de ordinul 2 în raport cu media τ^2 (dispersia distribuție). Pentru calculul momentelor de ordinul 1 și 2 în raport cu originea μ_1 și μ_2 se va folosi metoda lui V a n d e r L a a n [14]

$$\mu_k = (-1)^k \lim_{p \to 0} \frac{\partial^k \mathfrak{L}[E(\theta)]}{\partial p^k} \tag{52}$$

unde k este ordinul momentului, egal cu 1 sau 2 în cazul acesta și $\mathfrak{L}[E(\theta)]$ este transformata Laplace a funcției de distribuție a timpului de staționare

$$\mathfrak{L}[E(\theta)] = \frac{1}{p} + 8\sum_{m=1}^{\infty} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \psi_{mn} \left[\frac{B_{mn}}{A_m} \cdot \frac{1}{p} + \right.$$

$$\left. + \left(1 - \frac{B_{mn}}{A_m}\right)\frac{1}{p + A_m}\right] e^{\frac{P_a}{2}} \tag{53}$$

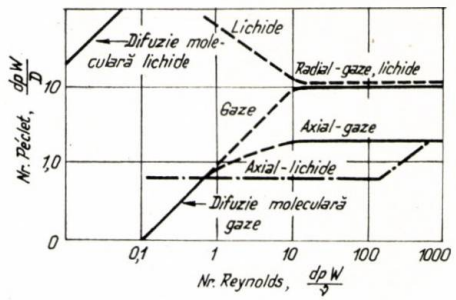


Fig. 2. Relaţia între nr. Péclet şi nr. Reynolds pentru un strat catalitic fix.

$$\mu_1 = \frac{8 \sum_{m=1}^{\infty}{}' \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \psi_{mn} \cdot B_{mn} \exp(P_a/2) - A_m}{A_m} \quad (54)$$

$$\mu_2 = \frac{16 \sum_{m=1}^{\infty}{}' \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \psi_{mn} \cdot B_{mn} \exp(P_a/2) + 2 A_m}{A_m} \quad (55)$$

Cunoscînd pe μ_1 şi μ_2 se poate calcula dispersia distribuţiei τ^2, după relaţia:

$$\tau^2 = \mu_2 - (\mu_1)^2 \quad (56)$$

Pentru a avea aceeaşi distribuţie a timpului de staţionare a reactanţilor în reactorul model şi prototip respectiv aceeaşi dinamică a fluidului trebuie ca media şi dispersia acestei distribuţii să fie egale în cele două reactoare.

$$\mu_{1m} = \mu_{1p} \quad (57)$$

$$\mu_{2m} - (\mu_{1m})^2 = \mu_{2p} - (\mu_{1p})^2 \quad (58)$$

Din ecuaţiile (57) şi (58) rezultă:

$$\mu_{2m} = \mu_{2p} \quad (59)$$

Pentru calculul momentului de ordinul 2, μ_2 trebuie cunoscute valorile coeficienţilor de dispersie axială şi radială D_a şi D_r — Aceştia au fost determinaţi de diferiţi autori [19, 21, 22, 23, 24] pentru curgerea fluidelor prin straturile cu umplutură, sub forma unor relaţii între numărul lui Bodenstein $\left(Bo = \frac{w\, d_p}{D}\right)$ şi criteriul Reynolds (wdp/ν). Rezultatele sînt rezumate în figura 2. Pentru curgerea turbulentă se arată că valoarea numărului Bodenstein pentru dispersia radială (wd_p/D_r) a masei este de aproximativ 12 [19] un rezultat calculat teoretic de B a r o n [20]. Numărul Bodenstein axial (wd_p/D_a) pentru gaze este de circa 2 aşa cum a rezultat din experienţele lui M c. H e n r y şi W i l h e l m [21] şi de M a r i a şi W h i t e [22]. Teoretic de asemenea rezultă o valoare de 2 pentru numărul Bodenstein axial [26].

Revenind la ecuaţie (59) se calculează μ_{2m} cu mărimile cunoscute ale reactorului model, urmînd apoi a se determina lungimea reactorului industrial L, din expresia lui μ_{2p}. Calculul se face prin aproximări succesive, o operaţie care pentru un calculator electronic nu constituie o problemă. Punctul de plecare îl formează lungimea reactorului pentru cazul unei curgeri ideale, determinat cu relaţia

$$\frac{V}{v} = C_{A_0} \int_0^z \frac{dz}{r_A} \quad (60)$$

Concluzii

O primă condiţie absolut necesară în orice problemă de transpunere la scară a unui reactor chimic este egalitatea timpului de staţionare în reactorul model şi prototip. Dacă nu se admite o curgere ideală a fluidului atunci trebuie cunoscută distribuţia timpilor de staţionare în reactorul respectiv. S-a dezvoltat o expresie analitică a acestei distribuţii (concentraţia medie a reactantului la ieşire în funcţie de timp) pentru un reactor catalitic în strat fix. Drept criteriu pentru existenţa unei similitudini între model şi prototip s-a admis egalitatea celor două momente care caracterizează distribuţia: media şi dispersia.

NOTAŢII

a_n — Mărime definită de ecuţia (43).
A_m — Mărime definită de ecuaţia (41).
B_{mn} — Mărime definită de ecuaţia (42).
$Bo = \frac{wd_p}{D}$ — Numărul lui Bodenstein [nedimensional]
C_A — Concentraţia componentului A [Moli/m³].
C_{A_0} — Concentraţia componentului A la intrare în stratul de catalizator [Moli/m³].
$C^* = C_A/C_{A_0}$ — Concentraţia nedimensională.
D_a, D_r — Coeficient de dispersie axial şi respectiv radial [m²/h].
d_p — Diametrul particolei de catalizatori [m].
$E(\theta)$ — Funcţia de distribuţie a timpului de staţionare normată în raport cu timpul mediu de trecere.
G — O transformată a concentraţiei, definită de ecuaţia (31).
H — O transformată a concentraţiei, definită de ecuaţia (38).
J_o, J_1 — Funcţii Bessel de speţa întîi.
k — Ordinul momentului de distribuţie.
$\bar{k}$ — Constanta efectivă a vitezei de reacţie.
L — Lungimea reactorului [m].
N_A — Numărul de moli din componentul A.
n — debit molar [Moli/h].
p — variabila transformatei Laplace.
P_a, P_r — Criteriul de dispersie (Péclet) axial şi respectiv radial definit de ecuaţia (8).
r_A — Viteza de reacţie exprimată în funcţie de volumul reactorului [Moli A transformaţi/h.m³.].
r — Raza, variabilă în coordonate cilindrice [m].
r^* — r/R, raza variabilă nedimensională.
R — Raza reactorului tubular [m].
t — Variabila timp [h].
v — Debitul de fluid care intră în reactor [m³/h].
V — Volumul reactorului [m³].
V_n — Variabilă dependentă definită de ecuaţia (21).
w — Viteza fluidului în stratul de catalizator [m/sec.]
W — Variabilă dependentă definită de ecuaţia (26).
x — Conversia reactantului A, nedimensională.
z — Variabilă axială în coordonate cilindrice [m].
$z^* = z/L$ — Variabilă axială nedimensională.
α_m — Rădăcina $n - a$ a ecuaţiei transcedentale (35).
ε_m — Mărime definită de ecuaţia (33).
θ — Variabila timp, nedimensională.
μ_m, μ_p — Moment al distribuţiei în raport cu originea în model şi respectiv în prototip.
ν — Vîscozitatea cinematică a fluidului [m²/h].
ξ_n — Rădăcina $n - a$ a ecuaţiei transcedentale (16).

τ^2 — Dispersia (varianta) distribuției.
τ — (L/w) — Timpul mediu de staționare în stratul catalitic [h].
$\varnothing$ — Unghi, variabilă în coordonate cilindrice.
ψ_{mn} — Mărime definită de ecuație (51).

Bibliografie

1. Bischoff, K. B. și Levenspiel, O., Chem. Eng. Sci. **17**, 1962, p. 245.
2. Bischoff, K. B. și Levenspiel, O., Chem. Eng. Sci. **17**, 1962, p. 257.
3. Levenspiel, O., „Tehnica Reacțiilor în ingineria chimică" Ed. tehnică București 1967.
4. Danckwerts, P. V., Chem. Eng. Sci. 1953, 2. 1.
5. Levenspiel, O. și Bischoff, K. B., Ind. Eng. Chem. **51**, 1959, 1 431.
6. Sneddon, I. „Forrier Transforms" Mc Graw — Hill, New-York 1952.
7. Sater, V. E. și Levenspiel, O., Ind. Eng. Chem. Funds. **5**. 1966 p. 86.
8. Swaaij, W. P. M., Charpentier, I. C. și Villermaux, I., Chem. Eng. Sci. **24**, 1969, p. 1 083.
9. Villermaux, I., și Swaaij, W. P. M., Chem. Eng. Sci. **24**, 1969, p. 1 097.
10. Olbrich, W. E., Angnew, I. B., și Potter, O. E. Trans. Inst. Chem. Engrs. **24**, 1966, T. 207.
11. Cairns, E. I. și Prausnitz, I. M., Chem. Eng. Sci. **12**, 1960, p. 20.
12. Bischoff, K. B., Chem. Eng. Sci. **12**, 1960, p. 69.
13. Turner, G. A., Chem. Eng. Sci. **7**, 1958, p. 156.
14. Van der Laan, E. Th., Chem. Eng. Sci., **7**, 1958, p. 187.
15. Levenspiel, O., Ind. Eng. Chem. **50**, 1958, p. 343.
16. Levenspiel, O., Chem. Eng. Sci. **17**, 1962, p. 576.
17. Damkoehler, G., Ztschr. Elektrochem., **46**, 1936, p. 846.
18. Carberry, I. I., Chem. Proc. Eng., **6**, 1963, p. 306.
19. Bernard, R. A., și Wilhelm, R. H., Chem. Eng. Progr. **46**, 1950, p. 233.
20. Baron, T., Chem. Eng. Progr. **48**, 1952, p. 118.
21. Mc. Henry, R. W. și Wilhelm, R. H., A. I. Ch. E. Jl. **3**, 1957, p. 83.
22. F. de Maria și White, R. R., A. I. Ch. E. Jl. **6**, 1960, p. 473.
23. Carberry, I. I. și Bretton, R. H., A. I. Ch. E. Jl. **4**, 1958, p. 367.
24. Plautz, B. A. și Johnstone, H. F., A. I. Ch. E. Jl. **1**, 1955, p. 113.
25. Aris, R. și Amundson, N. R., A. I. Ch. E. Jl. **3**, 1957, p. 280.
26. Carberry, I. I., A. I. Ch. E. Jl. **4**, 1958, p. 1 319.
27. Amundson, N. R., Ind. Eng. Chem. **48**, 1956, p. 26.
28. Dimian, Al. și Mihail, R., Revista de chimie Buc. **23**, 1972, p. 229.
29. Edgeworth-Johnstone, R. și Thring, M., „Pilot plants models and scale-up methods in chemical engineering" New-York. Nc Graw-Hill 1957.
30. Carslaw, H. S. și Jaeger, I. C., „Conduction of heat in solids" Oxford, Univ. Press, London, 1948.
31. Peterson, E. E., „Chemical Reaction Analysis" New-Jersey, Prentice Hall Inc. 1965.
32. Jaeger, I. C., „Introducere în teoria transformatei Laplace" Ed. tehnică, București 1971.
33. Kjaer Jorgen „Measurement and calculation of temperature and conversion infixed bed catalytic reactors" Jul. Gjellerup Forlag— Copenhagen 1958.
34. Aris, R., Chem. Eng. Sci. **9**, 1959, p. 266.
35. Smith, I. M., „Chemical Engineering Kinetics" Mc. Graw-Hil New-York 1956.

CRONICĂ

Rolul invențiilor și inovațiilor

Între 16 și 17 noiembrie 1972, Ministerul Industriei Chimice, în colaborare cu Uniunea Sindicatelor din Industria Chimică și prelucrarea țițeiului, au organizat la Iași un schimb de experiențe privind: „Rolul invențiilor și inovațiilor pentru introducerea tehnicii noi în industria chimică. Au participat specialiști din cadrul Oficiului de stat pentru invenții și inovații, din institutele de cercetări și proiectări, precum și din centrale, grupuri industriale și uzine. Cei peste 170 de delegați veniți din aproape toate unitățile ministerului au fost primiți călduros de organele locale care au organizat desfășurarea întîlnirii în cele mai bune condițiuni. Cu această ocazie conducerea Fabricii de antibiotice — Iași a organizat vizitarea unor secții din uzină.

Această manifestare a fost deschisă de tov. Conf. Ing. A. Constantinescu din partea Direcției tehnice a M.I. Ch. care a expus tema „Progresul tehnic în industria și dezvoltarea economiei", scoțînd în relief importanța progresului tehnic și aportul științei ca factor determinant în dezvoltarea economiei pe plan mondial și în țara noastră. A fost subliniată în mod deosebit afirmația făcută de tovarășul Secretar General Nicolae Ceaușescu la Congresul Internațional de Fizică „Ampere". Știința a devenit în mod nemijlocit, în vremurile noastre, o importantă forță de producție. Încorporarea în practică a rezultatelor ei a determinat o uriașă creștere a avuției materiale a societății, sporirea fără precedent a potențialului de creație al popoarelor.

Prin influența sa hotărîtoare asupra vieții sociale, știința se afirmă tot mai mult drept o imensă binefacere a civilizației". S-au apreciat influențele științei, în această etapă de dezvoltare în industrie și aportul important al invențiilor și al inovațiilor în creșterea nivelului tehnic al industriei noastre. Efectele economice ale inovațiilor și al invențiilor, au fost interpretate prin analizarea posibilităților actuale ale industriei și s-au dat indicații asupra necesității, continuării și sprijinirii mișcării în rîndurile muncitorilor, tehnicienilor și inginerilor din industria noastră chimică.

Au fost evidențiate invenții mai importante și în mod deosebit acelea care au fost apreciate și medaliate la diverse tîrguri și expoziții internaționale.

În cadrul schimbului de experiență s-a prezentat un bogat material informativ de către cele mai importante unități, ca: Fabrica de antibiotice Iași, fruntașă în mișcarea de invenții, Grupul industrial de petrochimie — Ploiești, Institutul Petrochim — Ploiești, Grupul Industrial Pitești și Borzești, Uzina Policolor, Năvodari, Ocna Mureșului, Terapia — Cluj, Solventul — Timișoara, Tîrgu-Mureș, Tîrnăveni, Victoria ș.a.

Referatele au constituit într-adevăr un bogat schimb de păreri, și în același timp s-au făcut propuneri cu privire la unele greutăți cauzate de actualele legi, și asupra necesității unei legături mai operative între grupurile de specialiști inventatori și inovatori, centrale și OSIM, în vederea aplicării propunerilor și a valorificării lor atît în țară, cît și în străinătate. Unele unități — ca, de exemplu, IPRAN, au analizat cu multă competență greutățile ce se ivesc la valorificarea invențiilor și unele implicații care duc la importante păreri.

Indicațiile date de specialiștii din cadrul Întreprinderii ROMINVENT-PETROM și OSIM au constituit un bogat material instructiv și călăuzitor pentru activitatea de viitor, transformînd această acțiune într-un adevărat seminar. S-a propus să se organizeze și în continuare astfel de schimburi de experiență între institutele de proiectare în vederea dezbaterii unor aspecte organizatorice și de fond privind activitatea invențiilor și valorificarea lor.

Prin acest schimb de experiență specialiștii antrenați în mișcarea de invenții și inovații au efectuat un bilanț al unei munci care trebuie să se îmbunătățească în viitor prin introducerea progresului tehnic în industrie.

O. Floarea şi Gh. Popa

PRESIUNI DE VAPORI

ŞI TEMPERATURI DE FIERBERE LA SOLUŢII

În cazul operării cu soluţii, o importanţă deosebită o prezintă, atît pentru exploatarea, cît şi pentru dimensionarea instalaţiilor, cunoaşterea variaţiei presiunii de vapori cu temperatura sau a valorii temperaturii de fierbere la diferite presiuni. Dacă pentru soluţiile ideale literatura de specialitate oferă suficiente metode de calcul sau chiar date experimentale, în cazul soluţiilor de electroliţi tari, pentru determinarea acestor valori se utilizează fie datele experimentale — atunci cînd există —, fie corelări sau unele metode empirice, care, în anumite limite de concentraţie şi temperatură, permit obţinerea unor valori de precizie corespunzătoare; la concentraţii mari, însă, valorile obţinute diferă foarte mult de cele experimentale.

Cînd se dispune de cel puţin două date experimentale, se utilizează, ca fiind mai precise, metodele de liniarizare, analitice sau grafice, fundamentate prin diferite particularizări ale ecuaţiei Clausius-Clapeyron. Cele analitice (ecuaţii de tip Antoine, sau numai cu două constante) se utilizează mai mult pentru substanţe pure. Dintre metodele grafice de liniarizare menţionăm diagrama lg$p$, 1/T propusă de T h o d o s [1], des utilizată pentru precizia satisfăcătoare în intervale nu prea largi de temperatură, metoda lui C o x [2] mai puţin folosită în cazul soluţiilor, metoda liniilor lui D ü h r i n g [3] şi metoda O t h m e r [4]; metoda grafică în mărimi reduse [5] şi ecuaţia B r a t u [6], deşi necesită cunoaşterea unei singure valori experimentale, au aplicaţii mai restrînse în cazul soluţiilor, necesitînd cunoaşterea valorilor punctului critic.

Mai des utilizate pentru calculul presiunii de vapori sau a creşterii temperaturii de fierbere la soluţii (de concentraţie şi sub presiune cunoscute) sînt regula lui Babo îmbunătăţită de S t a b n i k o v [7] şi, mai adesea, ecuaţia lui Tişcenko [8], reprezentate prin relaţiile:

$$\frac{p_0}{p} = \text{const.} \tag{1}$$

respectiv:

$$\Delta T_T = (\Delta T)_n \left(\frac{T_0}{T_{on}}\right)^2 \frac{r_n}{r} \tag{2}$$

sau mai bine:

$$\Delta T_T = K(\Delta T)_n \tag{3}$$

De menţionat că relaţiile (1) şi (2) permit obţinerea unor valori mult apropiate de cele experimentale, în cazul soluţiilor de concentraţie mică, sau chiar la concentraţii mari pentru soluţii de neelectroliţi sau electroliţi slabi. Astfel, pentru soluţii apoase de Na_2CO_3, regula lui Babo este suficient de exactă pînă la concentraţii relativ ridicate. Pentru soluţii de electroliţi tari, aşa cum rezultă şi din graficele din figurile 1 şi 2 precizia acestor relaţii scade foarte mult cu creşterea concentraţiei.

În această lucrare se urmăreşte, pornind de la considerarea existenţei unui cîmp electrostatic dependent de concentraţie, obţinerea unor relaţii mai precise de calcul pentru soluţii de electroliţi tari, în dizolvanţi polari. Cîmpul electrostatic creat de ionii din soluţie îi conferă acesteia o mai mare stabilitate termodinamică, manifestată, în cazul în speţă, prin scăderea mai accentuată a presiunii de vapori, respectiv prin creşterea punctului de fierbere. În esenţă, această stabilitate se datoreşte modificării, de către cîmpul electrostatic, a valorilor potenţialului chimic.

Expresia generală a potenţialului chimic al dizolvantului în soluţii de electroliţi tari, dedusă de D e b y e şi H ü c k e l [9] are forma:

$$\mu_i = \mu_{0i} - c_i T + \alpha_i T^{-1/2} \tag{4}$$

în care parametrul de influenţă a cîmpului electrostatic este definit de relaţia:

$$\alpha_i = \frac{e^3}{3 \cdot \varepsilon^{3/2}} \cdot \frac{1}{V^{1/2}} \left(\frac{\Sigma n_{ai} z_{ai}^2}{N}\right)^{3/2} \tag{5}$$

Ţinînd seama că la echilibru potenţialul chimic al dizolvantului are aceeaşi valoare în ambele faze:

$$\mu_1(p\,T) = \mu_2(p\,T)$$

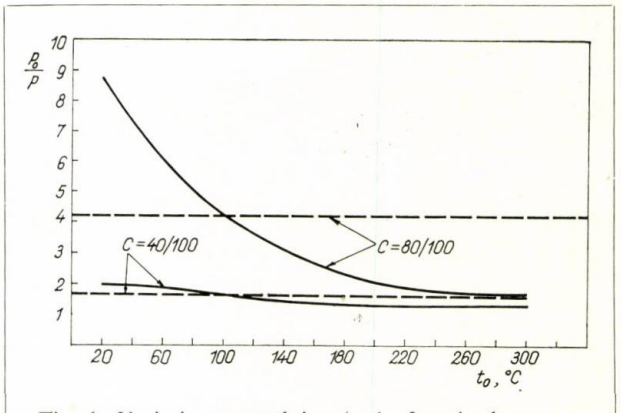


Fig. 1. Variaţia raportului p_o/p în funcţie de temperatură, pentru soluţii de NaOH.
——— experimental;
---------- după regula lui Babo.

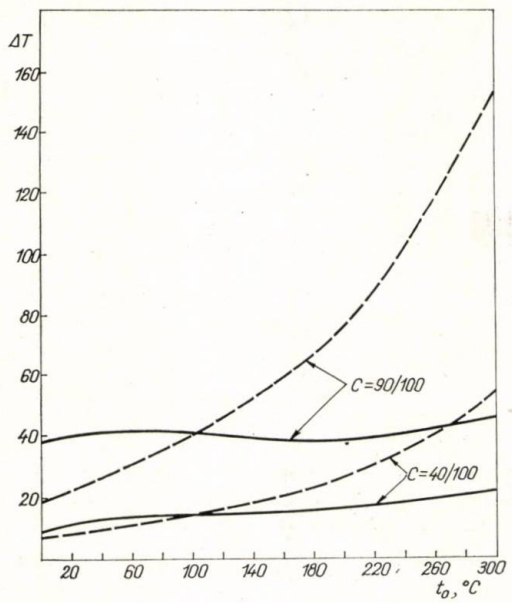


Fig. 2. Creşterea punctului de fierbere, pentru soluţii de NaOH, în funcţie de temperatură:
——— experimental:
---------- după ecuaţia lui Tiscenko.

relaţia (4), pentru punctul (p, T) de echilibru considerat devine:

$$\mu_{01}(p,\ T) - c_1 T + \alpha_1 T^{-\frac{1}{2}} = \mu_{02}(p,\ T) - c_2 T + \alpha_2 T^{-\frac{1}{2}} \tag{7}$$

Considerînd ca punct de referinţă punctul (p_0, T_0) de echilibru al dizolvantului pur, ecuaţia (7) se poate scrie:

$$\mu_{01}(p_0 + \Delta p,\ T_0 + \Delta T) - c_1 T + \alpha_1 T^{-1/2} = \mu_{02}(p_0 + \Delta p,\ T_0 + \Delta T) - c_2 T + \alpha_2 T^{-\frac{1}{2}}, \tag{8}$$

în care:

$$\Delta p = p - p_0; \qquad \Delta T = T - T_0$$

Dacă relaţia (8) se dezvoltă în serie Taylor (pentru μ_0) şi se reţin numai derivatele de ordinul 1, se obţine:

$$\mu_{01}(p_0,\ T_0) + \frac{\partial \mu_{01}}{\partial T}\cdot\Delta T + \frac{\partial \mu_{01}}{\partial p}\cdot\Delta p - c_1 T + \alpha_1 T^{-1/2} = \mu_{02}(p_0,\ T_0) + \frac{\partial \mu_{02}}{\partial T}\cdot\Delta T + \frac{\partial \mu_{02}}{\partial p}\cdot\Delta p - c_2 T + \alpha_2 T^{-1/2} \tag{9}$$

sau, deoarece punctul (p_0, T_0) este punctul de echilibru al dizolvantului pur:

$$\mu_{01}(p_0,\ T_0) = \mu_{0,2}(p_0,\ T_0),$$

se poate aranja sub forma:

$$\left(\frac{\partial \mu_{01}}{\partial T} - \frac{\partial \mu_{02}}{\partial T}\right)\cdot\Delta T + \left(\frac{\partial \mu_{01}}{\partial p} - \frac{\partial \mu_{02}}{\partial p}\right)\cdot\Delta p = (c_1 - c_2)\cdot T + (\alpha_2 - \alpha_1)\cdot T^{-1/2} \tag{10}$$

Înlocuind expresiile cunoscute pentru entropie şi volum molar, se obţine relaţia generală:

$$(s_{02} - s_{01})\cdot\Delta T + (V_{01} - V_{02})\cdot\Delta p = (c_1 - c_2)\cdot T + (\alpha_2 - \alpha_1)\cdot T^{-1/2} \tag{11}$$

Deoarece, pentru dizolvanţi nevolatili $c_2 = 0$, $\alpha_2 = 0$, simplificînd indicii ($c_1 = c$, $\alpha_1 = \alpha$, $v_{01} = v_1$, $v_{02} = v_2$) şi înlocuind $(s_{02} - s_{01}) = \frac{r}{T_0}$ relaţia (11) se particularizează sub forma:

$$\frac{r}{T_0}\Delta T + (v_1 - v_2)\cdot\Delta p = cT - \alpha T^{-1/2} \tag{12}$$

care determină influenţa concentraţiei şi a cîmpului electrostatic asupra dependenţei presiunii de vapori de temperatură.

În continuare se urmăreşte ca, plecînd de la ecuaţia (12), să se obţină relaţii cantitative de calcul pentru presiunea de vapori, respectiv creşterea punctului de fierbere pentru soluţii de electroliţi tari.

1. *Determinarea presiunii de vapori*

Scriind relaţia (12) pentru punctul (p, T_0) — soluţia şi dizolvantul pur se găsesc la aceeaşi temperatură — se obţine:

$$(v_1 - v_2)\cdot\Delta p = c\cdot T_0 - \alpha\cdot T_0^{-\frac{1}{2}} \tag{13}$$

Neglijînd volumul lichidului ($v_2 - v_1 = v$) şi considerînd comportare de gaz ideal, relaţia (13) ia forma:

$$-\frac{\Delta p}{p} = \frac{c}{R} - \frac{\alpha}{R}\cdot T_0^{-\frac{3}{2}}, \tag{14}$$

sau, mai bine:

$$\left(\frac{p_0}{p}\right)_{T_0} = a - b\cdot T_0^{-3/2}, \tag{15}$$

unde $a = \frac{c}{R} + 1$; $\quad b = \frac{\alpha}{R}$.

Ţinînd seamă de valabilitatea generală a ecuaţiei (15), transcrind-o pentru temperatura normală de fierbere, T_{on}, a dizolvantului pur, rezultă:

$$\left(\frac{p_0}{p}\right)_{T_{0n}} = a - b\cdot T_{0n}^{-\frac{3}{2}} \tag{16}$$

care împreună cu ecuaţia (15) duce la:

$$\left(\frac{p_0}{p}\right)_{T_0} = \left(\frac{p_0}{p}\right)_{T_{0n}}\cdot\frac{1 - \beta\cdot T_0^{-3/2}}{1 - \beta_n\cdot T_{0n}^{-3/2}} \tag{17}$$

în care, notînd:

$$F_B = \frac{1 - \beta\cdot T_0^{-\frac{3}{2}}}{1 - \beta_n\cdot T_{0n}^{-3/2}} \tag{18}$$

se obţine în final relaţia:

$$\left(\frac{p_0}{p}\right)_{T_0} = \left(\frac{p_0}{p}\right)_{T_{0n}}\cdot F_B \tag{19}$$

reprezentînd expresia regulei lui Babo, corectată pentru electroliţi tari.

2. *Determinarea temperaturii de fierbere*

Scriind relaţia (12) pentru punctul (p_0, T) — soluţia şi dizolvantul pur se găsesc la aceeaşi presiune — se obţine:

$$\frac{r}{T_0}\cdot\Delta T = c\cdot T - \alpha\cdot T^{-1/2} \tag{20}$$

Tabela 1

PREZENTAREA COMPARATIVĂ A REZULTATELOR CALCULATE CU CELE EXPERIMENTALE ($a = A\sqrt{c}$)

				$\varkappa = 0{,}152$ (40/100); $a = 22{,}2$				$\varkappa = 0{,}218$ (60/100); $a = 25{,}7$				$\varkappa = 0{,}255$ (80/100); $a = 26{,}8$				$\varkappa = 0{,}318$ (100/100); $a = 30{,}3$			
t_0°C	T_0', °K	$(T_0')^{-3/2}$	K	ΔT_{ex}	ΔT_T	F_{T_0}	ΔT	ΔT_{ex}	ΔT_T	F_{T_0}	ΔT	ΔT_{ex}	ΔT_T	F_{T_0}	ΔT	ΔT_{ex}	ΔT_T	F_{T_0}	ΔT
20	2,93	0,200	0,566	11,3	8,3	1,66	13,7	22	14,1	1,6	22,5	34	20	1,6	32	46	25,4	1,58	40
40	3,13	0,181	0,66	13,6	9,7	1,46	14,2	23,4	16,5	1,41	23,4	35	24	1,41	33,8	47	29,5	1,40	41,2
60	3,33	0,165	0,77	13,4	11,3	1,28	14,4	24,2	19,2	1,26	24,4	36	28	1,25	35	47	34,5	1,25	43
80	3,53	0,151	0,878	13,8	12,9	1,18	15,2	24,8	22	1,12	24,6	36	32	1,12	36	47	39,5	1,11	44
100	3,73	0,139	1	14,7	14,7	1	14,7	25	25	1	25	36	36	1	36	45	45	1	45
120	3,93	0,1285	1,14	15,1	16,8	0,89	15	25	28,5	0,89	25,4	35	41	0,895	36,8	44	51,5	0,9	46,5
160	4,33	0,111	1,46	15,7	21,4	0,7	14,98	25	36,5	0,717	26,2	33	53	0,725	38	40	65,5	0,735	48,3
200	4,73	0,097	1,87	17,2	27,4	0,556	15,4	25	46,8	0,58	27	34	67	0,585	38,5	42	84	0,6	50
250	5,23	0,084	2,58	19,6	37,9	0,42	16	27	64,5	0,45	29	37	93	0,46	42,5	46	116	0,48	55
300	5,73	0,073	3,79	24,5	55,6	0,3	17	32,8	94,5	0,34	32	42	136	0,35	47,5	50	170	0,375	63,5

Tabela 2

PREZENTAREA COMPARATIVĂ A REZULTATELOR CALCULATE CU CELE EXPERIMENTALE (pentru a determinat)

				$\varkappa = 0{,}152$ (40/100) $a = 40$				$\varkappa = 0{,}213$ (60/200) $a = 25{,}7$				$\varkappa = 0{,}255$ (80/100) $a = 22{,}2$				$\varkappa = 0{,}318$ (100/100) $a = 17{,}9$			
t_0,°C	(T_0'),°K	$(T_0')^{-3/2}$	K	ΔT_{ex}	ΔT_T	F_{T_0}	ΔT	ΔT_{ex}	ΔT_T	F_{T_0}	ΔT	ΔT_{ex}	ΔT_T	F_{T_0}	ΔT	ΔT_{ex}	ΔT_T	F_{T_0}	ΔT
20	2,93	0,2	0,566	11,3	8,3	1,53	12,7	22	14,1	1,6	22,5	34	20	1,65	33	46	25,4	1,73	44
40	3,13	0,81	0,66	13,6	9,7	1,365	13,2	23,4	16,5	1,41	23,4	35	24	1,46	35	47	29,5	1,50	44,5
60	3,33	0,165	0,77	13,4	11,3	1,23	13,9	24,2	19,2	1,26	24,4	36	28	1,29	36	47	34,5	1,31	45,2
80	3,53	0,151	1,878	13,8	12,9	1,11	14,2	24,8	22	1,12	24,6	36	32	1,13	36	47	39,5	1,14	45
100	3,73	0,139	1	14,7	14,7	1	14,7	25	25	1	25	36	36	1	36	45	45	1	45
120	3,93	0,1285	1,14	15,1	16,8	0,91	15,23	25	28,5	0,89	25,4	35	41	0,89	36,4	44	51,5	0,874	45
160	4,33	0,111	1,46	15,7	21,4	0,755	16,1	25	36,5	0,717	26,2	33	53	0,7	37	40	65,5	0,665	43,5
200	4,73	0,097	1,87	17,2	27,4	0,63	17,2	25	46,8	0,58	27	34	67	0,55	37	42	84	0,497	41,8
250	5,23	0,084	2,58	19,6	37,9	0,517	19,6	27	64,5	0,45	29	37	93	0,415	38,4	46	116	0,358	41,5
300	5,73	0,073	3,79	24,5	55,6	0,42	23,4	32,8	94,5	0,34	32	42	136	0,298	40,5	50	170	0,208	35,5

sau aproximînd:

$$T_0 \cdot T \simeq T_0^2;\ T^{-1/2} \cdot T_0 \simeq T_0^{1/2},$$

$$\Delta T = \frac{c \cdot T_0^2 - \alpha \cdot T_0^{1/2}}{r} \qquad (21)$$

care, transcrisă pentru presiunea normală, ia forma:

$$\Delta T_n = \frac{c \cdot T_{on}^2 - \alpha_n \cdot T_0^{1/2}}{r_n} \qquad (22)$$

Scrise împreună ecuațiile (21) și (22) conduc la expresia:

$$\Delta T = \Delta T_n \cdot \frac{r_n}{r} \cdot \frac{c \cdot T_0^2 - \alpha \cdot T_0^{1/2}}{c \cdot T_{on}^2 - \alpha_n \cdot T_{on}^{1/2}} \qquad (23)$$

Prin aranjare și simplificare se obțin succesiv relațiile:

$$\Delta T = \Delta T_n \cdot \frac{r_n}{r} \cdot \left(\frac{T_0}{T_{on}}\right)^2 \cdot \frac{1 - \frac{\alpha}{c} \cdot T_0^{-3/2}}{1 - \frac{\alpha_n}{c} \cdot T_{on}^{-3/2}} \qquad (24)$$

$$\Delta T = \Delta T_n \cdot \frac{r_n}{r} \cdot \left(\frac{T_0}{T_{on}}\right)^2 \cdot F_{T_0} \qquad (25)$$

sau:

$$\Delta T = \Delta T_T \cdot F_{T_0} \qquad (26)$$

reprezentînd expresia corectată a ecuației aproximative a lui Tiscenko.

În continuare se prezintă, comparativ, rezultatele obținute prin calcul utilizînd relația aproximativă a lui Tiscenko (3) și relația (26) dedusă în această lucrare, pentru soluții de hidroxid de sodiu de diferite concentrații. Valorile experimentale ale temperaturii de fierbere pentru soluția de referință s-au luat din lucrarea [10].

Așa cum rezultă din relația (21), coeficientul F_{T_0} poate fi redat sub forma:

$$F_{T_0} = \frac{1 - bT_0^{-\frac{3}{2}}}{1 - b_n T_{on}^{-3/2}} = \frac{1 - a\,T_0'^{-\frac{3}{2}}}{1 - a_n T_{on}'^{-3/2}} \qquad (27)$$

în care — considerînd că α nu depinde de temperatură — a $\sim \frac{\alpha}{c}$,

$$T_0' = T_0/_{100};\quad T_{on}' = T_{on}/_{100}$$

Ținînd seama de dependența parametrului α de concentrație, conform relației (5), se ajunge la o dependență de forma:

$$a = A\sqrt{c} \qquad (28)$$

din care rezultă că factorul F_{T_0} se poate calcula pentru orice temperatură și concentrație cunoscînd o singură valoare a parametrului a. Altfel spus, este suficient să se cunoască, numai pentru o singură concentrație, două valori ale temperaturii de fierbere; pentru alte concentrații este necesară numai una singură — temperatura normală de fierbere.

Luînd ca soluție de referință hidroxidul de sodiu de concentrație $x = 0{,}218$ (60/100 g $NaOH/gH_2O$), pentru care se cunosc valorile experimentale: $T_0 = 313°K$; $\Delta T = 23{,}4$ grd; $T_{on} = 373°K$; $\Delta Tn = 25$ grd; $K = 0{,}66$, înlocuind în relația (25), în care F_{T_0} are forma dată de expresia (27), rezultă,

$$23{,}4 = 25 \cdot 0{,}66 \cdot \frac{1 - 0{,}181\,a}{1 - 0{,}139\,a}$$

din care se obține pentru a valoarea: $a = 25{,}7$. Înlocuind această valoare în relația (27) se obțin valorile factorului F_{T_0} pentru diferite temperaturi. În tabela 1 sînt redate rezultatele calculelor pentru încă trei concentrații într-un interval de temperatură foarte mare — de la 20 la 300°C. Valorile parametrului a pentru aceste concentrații s-au calculat cu relația (28).

Din tabela 1 se observă că rezultatele obținute cu ecuația (26), dedusă în această lucrare, sînt pentru toate cele patru concentrații și în întregul interval de temperatură, mult mai apropiate de datele experimentale decît cele obținute cu ecuația lui T i s c e n k o (3). Rezultă că ecuația de calcul propusă permite, păstrînd avantajele relației lui Tiscenko, obținerea unor rezultate în concordanță mult mai bună cu experiența. Cele mai precise rezultate s-au obținut pentru soluția de concentrație $x = 0{,}218$, la care parametrul a s-a determinat din datele experimentale, ceea ce confirmă ipoteza independenței sale de temperatură. Se poate conchide că pentru obținerea unor rezultate mult mai precise este indicat ca, atunci cînd este posibil, valoarea parametrului a să fie determinată din datele experimentale. Rezultatele obținute în acest mod, pentru cele patru concentrații analizate, sînt prezentate în tabela 2. Se observă o concordanță mult mai bună cu experiența, cu excepția temperaturilor ridicate (peste 160°C), la concentrații mari.

Concluzii

1. Pornind de la considerarea existenței unui cîmp electrostatic dependent de concentrație, se obține, pentru soluții cu dizolvanți nevolatili, ecuația generală care determină influența concentrației asupra dependenței presiunii de vapori de temperatură.

2. Prin particularizarea ecuației generale se obțin relații cantitative de calcul pentru presiunea de vapori și pentru creșterea punctului de fierbere în cazul soluțiilor de electroliți tari.

3. Se verifică relația dedusă pentru creșterea punctului de fierbere în cazul soluțiilor de hidroxid de sodiu, se obține o foarte bună concordanță cu datele experimentale.

NOTAȚII

a, b — constante în relațiile (15), (16).
c — concentrația substanței dizolvate.
e — sarcina electronului.
F_B — factor de corecție a regulei lui Babo, definit de relația (18).
F_{T_0} — factorul de corecție a ecuației lui Tiscenko, definit de relația (24).
i — indice de fază; $i = 1$ — faza lichidă, $i = 2$ — faza de vapori.
n_{ai} — nr. de ioni de specie a în faza i a sistemului.
N — nr. de molecule pentru solvent.
p_0 — presiunea de vapori a dizolvantului.

p — presiunea de vapori a soluției.
r — căldura de vaporizare a dizolvantului pur.
R — constanta universală a gazelor.
s_0 — entropia dizolvantului pur.
T_0, T — temperatura de fierbere a dizolvantului, respectiv a soluției la aceeași presiune.
v_0 — volumul molar (specific) al dizolvantului pur.
V — volumul molecular al dizolvantului în soluție.
x — fracția molară a dizolvantului.
z — sarcina ionului.
α — parametru de influență a cîmpului electrostatic definit de relația (5).
β — constantă în ecuația (17).
ε — constanta dielectrică a dizolvantului în soluție.
μ — potențialul chimic al dizolvantului în soluție.
μ_0 — potențialul chimic al dizolvantului pur.
T_{on} — temperatura de fierbere a dizolvantului pur la presiune normală.
K — parametru din ecuația lui Tiscenko.

Bibliografie

1. Thodos, G. Ind. Eng. Chem., **42**, 1950, p. 1 514.
2. Cox, E. R., Ind. Eng. Chem., **15**, 1923, p. 592.
3. Dühring, E. Neue Grundgesetze zur rationelle Physik und Chimie, Leipzig, 1878.
4. Othmer, D. F., Ind. Eng. Chem., **32**, 1940, p. 841.
5. Bratu, Em. A. Operații și utilaje în industria chimică. Ed. tehnică, București, 1969.
6. Bratu, Em. A., Bul. Inst. Naț. de cercet. Tehn. II, 1947, p. 36.
7. Stabnikov, N. Himistroi, 3—4, 1931.
8. Tișcenko, I. A. Him. Maș., **8**, 1933.
9. Debye, P. și Huckel, E. Physik. Z., **24**, 1923.
10. Perry, J. H. Chemical Engineers, Handbook, Mc. Graw Hill. Book, 1963, p. 3—67.

CRONICĂ

Premiul Nobel în chimie

Pentru anul 1972, premiul Nobel în chimie a fost împărțit între Dr. Cristian B. Anfinsen, de la National Institutes of Health, Bethesha, Maryland/S.U.A. și Dr. William H. Stein și Dr. Standford Moore, ambii de la Rockefeller University, New York/S.U.A., ca recunoaștere a lucrărilor lor în chimia enzimelor. Lucrînd independent asupra aceleeași enzime, și anume ribonucleaza, cei trei savanți s-au preocupat să stabilească structura chimică, precum și relația dintre structura chimică și activitatea enzimei.
Încă din 1960, Dr. Stein și Dr. Moore au completat analiza secvenței complete a celor 124 de resturi de amino-acizi în ribonuclează și dr. Anfinen a contribuit la elucidarea acestei probleme. Ca urmare, ribonucleaza este prima enzimă căreia i s-a cunoscut structura.
Stimulate de cercetările pe ribonuclează, au fost dezvoltate și finisate o serie de procedee aplicate astăzi de cei care lucrează în chimia proteinelor. Astfel s-a realizat colectorul de fracțiuni și analizorul automat de amino-acizi. Procedeul de cromatografie pe coloană pentru separarea peptidelor, precum și degradarea Edman au fost îmbunătățite. La multe din aceste procedee, o importantă contribuție au avut-o cele două grupe de cercetători.
După lămurirea structurii primare a ribonucleazei, s-a trecut la cercetarea relației între secvența resturilor de amino-acizi din enzimă și conformația ei biologică activă, problemă care reprezintă unul din interesele fundamentale ale D-lui Anfinsen, de aproape două decenii.
S-a constatat că din cele patru resturi de imidazol existente în moleculă, numai două contribuie direct în reacțiile catalitice. Prin dimerizarea moleculei după uscare prin corelare din acid acetic 50% rezultă molecule hibride enzimatic active, din monomeri inactivi, la care celălalt din cele două resturi de imidazol este blocat. În modul acesta s-a dovedit acțiunea cooperantă a celor doi imidazoli. Distanța dintre atomii de azot reactivi a fost determinată prin reacții specifice și confirmată apoi prin analiză cu raze X. Însemnătatea grupei amino din restul de lisină 41 a fost dovedită prin alchilare, care conduce la inactivare. Prin reducerea tuturor punților de sulfură din moleculă, urmată de reoxidare cu aer, Dr. Anfinsen a putut dovedi că numai una din cele 105 de posibilități de recombinare a fost verificată. În modul acesta s-a obținut din nou configurația activă a moleculei în geometria ei specifică.
Cercetările efectuate au dus la concluzia că întreaga informație care realizează conformația nativă a ribonucleazei este conținută în secvența de amino-acid primar.
Decernarea premiului Nobel pentru lucrările cu privire la structura și relația dintre structura chimică și acțiunea enzimatică a ribonucleazei, încununează lucrări deschizătoare de drumuri pentru mulți care se ocupă cu chimia enzimelor.

Congres internațional de biochimie

Între 1 și 7 iulie 1973, va avea loc la Stocholm (Suedia) un congres internațional de biochimie organizat de The Swedish National Committee on Biochemistry of the Royal Academy of Sciences. Lucrările Congresului se vor desfășura pe următoarele secții.
— Metode de separare pentru macromolecule
— Structura și funcțiile proteinelor
— Biosinteza acizilor nucleici și proteinelor
— Bioenergii
— Biochimia membranelor
— Imunochimie
— Funcția metabolică a oxigenazelor
— Reglarea metabolismului intermediar
— Biochimia lipidelor
Pentru informații Dr. G. Aulin-Erdtman, Secretary-General, 9th International Congress of Biochemistry, c/O, Svenska, Komistsamfundet, Wenner — Gren Center, 6 tr. S-11346, Stockholm/Suedia.

Simpozion Internațional : „Apă dulce din mare"

Tema „Apă dulce din mare" a fost stabilită de The Institution of Chemical Engineers pentru simpozionul internațional care va avea loc de la 1 la 14 iunie 1973 la Londra (Anglia). Lucrările acestei manifestații științifice vor fi clasificate pe următoarele grupe de teme:
— Probleme teoretice
— Proprietățile apei și ale electroliților
— Chimia analitică a apei
— Procedee de distilare
— Formarea crustelor și împiedicarea lor
— Coroziune
— Aplicarea energiei nucleare
— Distilarea cu ajutorul soarelui
— Procedee de evaporare
— Procedee ionice
— Electrodializă
— Osmoză inversă (hiperfiltrare)
— Aplicarea schimbătorilor de ioni
— Procedee de congelare
— Procedee de hidratare
— Alte procedee de desalinare
— Economia procedeelor
— Folosirea apei desalinate în rețele de repartizare convențională, inclusiv agricultură
— Complexe agroindustriale
Pentru informații: Secretariatul grupei de lucru
„Süßrasser aus dem Meer" P.O.B. 1199, Omonoia, Atena, Grecia.

A. D. Irod şi R. Mihail

METODE OPTICE DE INVESTIGAŢIE A PROCESELOR DE TRANSFER ÎN INGINERIA CHIMICĂ

II. Vizualizare cu trasori optici

În procedeele de vizualizare, trasorii sînt substanţe introduse sau produse în mediul studiat, care urmăresc mişcările acestuia. Printr-o proprietate optică diferită de aceea a mediului considerat, trasorii pun în evidenţă diversele modele de curgere generate de variaţii de temperatură, concentraţie, presiune. Avantajul acestor tehnici este faptul că furnizează o serie de date cantitative şi calitative referitoare la sistemul analizat, în condiţiile folosirii unei aparaturi necostisitoare. Fasciculul luminos emis de o sursă cu intensitate convenabilă este dirijat spre mediul analizat sub un anumit unghi faţă de direcţia de privire, observarea făcîndu-se prin urmărirea directă a semnalelor optice datorate reflexiei sau transmisiei luminii de către trasori, fără un aparat special.

În funcţie de natura fluidului observat şi de informaţiile care se urmăresc, se pot folosi trasori solizi, lichizi sau gazoşi. La alegerea trasorului cel mai indicat pentru un caz dat trebuie să se aibă în vedere: compatibilitatea din punct de vedere fizico-chimic cu mediul studiat; forma, mărimea şi tipul trasorului în raport cu mărimea spaţiului analizat; hidrodinamica mediului (valoarea vitezei de curgere etc.); precizia informaţiilor pe care dorim să le obţinem, posibilităţile de iluminare a regiunii respective. Vizualizările realizate cu trasori dau indicaţii asupra distribuţiei de viteze, mărimii şi formei stratului-limită, naturii fenomenelor de transfer termic şi de masă.

Spre deosebire de metodele de vizualizare fără perturbarea mediului studiat (schlieren, umbre, interferometrie), unde mărimea regiunii vizualizate este limitată de aranjamentul optic, folosirea trasorilor permite analizarea simultană a unui spaţiu mult extins. În acelaşi timp, însă, utilizarea trasorilor prezintă dezavantajul deformării modelului de curgere datorită: dispozitivului de introducere a trasorilor, gradientului de presiune format de trasori la intrarea în mediul observat, cît şi inerţiei trasorilor. De asemenea, imaginile fotografice ale traseelor urmate de trasori dau numai o reprezentare medie, globală, fără sesizarea completă a componentelor elementare ale modelului de curgere. Totuşi, prin precauţiile deosebite care se iau, tehnicile de vizualizare cu ajutorul trasorilor reprezintă o cale favorabilă de studiere a fenomenelor elementare de transfer.

VIZUALIZARE CU TRASORI COLORAŢI

Trasori introduşi în mediul observat

Injectarea unor filamente de colorant în masa fluidului observat vizualizează natura laminară sau turbulentă a curgerii, accentuează zonele de schimbare a regimului de curgere şi localizează astfel punctul de tranziţie; se pot obţine informaţii privind distribuţia eforturilor tangenţiale, a gradientului de viteze, a structurii stratului-limită. Colorantul trebuie să fie compatibil cu mediul din secţiunea de lucru [1]. Astfel, pentru studiul curgerii stratificate (ulei-apă) într-o conductă orizontală se utilizează ulei colorat negru şi, respectiv, albastru de metilen [2]. Vizualizările în medii apoase sînt cel mai adesea realizate cu albastrul de metilen [3, 4]. În general, colorantul trebuie să posede proprietăţi optice bune (culoare închisă, intensă), să nu conţină particule individuale sau aglomerări de particule solide a căror densitate să difere de aceea a mediului necolorat, să prezinte o cît mai mică difuzivitate în mediul fluid din secţiunea de lucru.

Pentru curgeri turbulente, stabilitatea filamentului de colorant injectat în secţiunea de lucru nu depăşeşte cîţiva centimetri, de aceea, introducerea sa se face în imediata vecinătate a zonei analizate, dar, în acest fel, creşte pericolul modificării modelului de curgere. Stabilitatea filamentului poate fi îmbunătăţită prin amestecarea cu lapte. Grăsimile din lapte întîrzie difuziunea filamentului în masa fluidului şi, totodată, conferă o bună capacitate reflectantă.

O atenţie deosebită se acordă modului de introducere a colorantului în curent, pentru a anihila pe cît posibil perturbaţiile. La introducerea unui tub pentru injecţia colorantului precauţiile se referă la limitarea mărimii diametrului acestuia, vtieza colorantului trebuind să fie apropiată de aceea a curentului principal, poziţia tubului în curent să nu producă schimbări premature în profilul de curgere etc. Tubul poate fi înlocuit cu deschideri practicate la suprafaţa peretelui, dar trebuie luate măsuri pentru evitarea unei viteze sensibile a colorantului, perpendicular la direcţia de curgere.

Studiile care utilizează injectarea unor coloranţi se referă, în special, la probleme de hidrodinamică şi transfer de căldură: determinarea variabilelor care

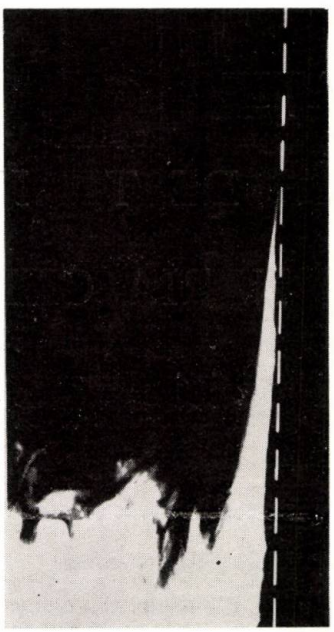


Fig. 1. Vizualizare prin deplasarea lichidului colorat cu lichid proaspăt transparent; convecție naturală suprapusă peste convecție forțată, linia punctată reprezintă localizarea peretelui cald.

Imaginea fotografică din figura 1 a fost obținută cu ajutorul unui aranjament optic de tipul celui prezentat în figura 4 și un aparat de fotografiat Exacta Varex. Trasorul: tuș negru (producție China); lichidul din mediul studiat: apă; filmul: sensibilitate 15 DIN. La intensitatea luminoasă a sursei folosite (bec Nitraphot 500 Watt) s-a folosit o expunere scurtă 1/125 s, diafragmă 5,6, iar prelucrarea filmului și a hîrtiei fotografice s-a făcut cu materiale care au asigurat un contrast ridicat al imaginii (revelatori lith, hîrtie de mare contrast Arfo).

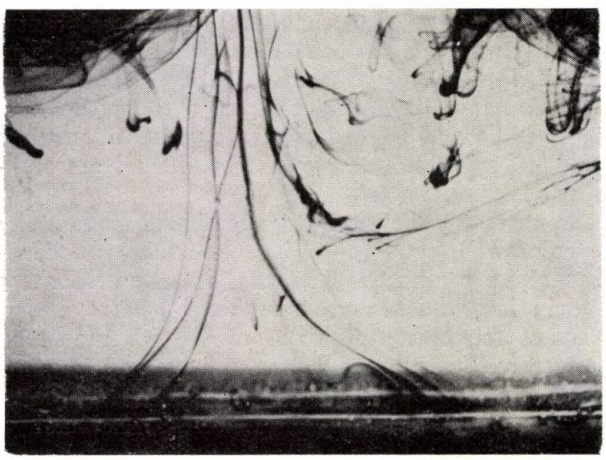


Fig. 2. Vizualizare prin atașarea unui colorant la suprafața secțiunii de lucru; convecție naturală generată de o placă caldă orizontală.

Imaginea fotografică din figura 2 a fost obținută cu ajutorul unui aranjament optic de tipul celui prezentat în figura 4 și un aparat de fotografiat Exakta Varex. Trasorul: tuș negru; lichidul din mediul studiat: apă; filmul: sensibilitate 15 DIN. Atașarea colorantului la suprafața de transfer termic s-a făcut cu ajutorul unei seringi în mediul studiat pătrunzînd numai acul de injectare (lungimea acului 150 mm). Celelalte condiții de lucru sînt similare celor prezentate pentru figura 1.

provoacă apariția tranziției la turbulență, de exemplu în cazul unui colorant injectat sub formă de filament la partea inferioară a unui vas cu fluid. [5], tranziția în regim de convecție naturală într-un cilindru vertical [6], delimitarea stratului-limită pentru o suprafață plană [7], natura cîmpului de curgere pentru convecția naturală suprapusă peste convecție forțată [8,9].

Uneori se recurge la deplasarea întregului mediu fluid cercetat, cu o masă fluidă colorată, forma frontului de deplasare vizualizînd natura cîmpului hidrodinamic [8, 9]. Operația poate fi reluată deplasînd ulterior fluidul colorat cu fluidul inițial și realizînd astfel un al doilea front de observație. Fotografia din figura 1, reprezintă o vizualizare realizată prin această metodă. Colorantul folosit (tuș negru uleios) a fost injectat cu presiune în masa lichidului pentru „invadarea" întregii secțiuni. Lichidul curat (apă) introdus pe la partea inferioară a aparatului împinge lichidul „vechi" și înaintează mai repede în dreptul peretelui cald, datorită curentului ascendent, cu viteză mai mare decît viteza medie în secțiunea de lucru.

O altă metodă care oferă informații, în special pentru stratul-limită, este atașarea unui colorant pe suprafața corpului studiat. În regiunile de curgere laminară, colorantul aderă la suprafață, iar fluctuațiile caracteristice curgerii turbulente îndepărtează colorantul de la suprafață. Răspîndirea colorantului și intensitatea colorării din apropierea suprafeței, fără să dea indicații de detaliu, constituie totuși o bună reprezentare a caracterului curgerii. Cu o astfel de tehnică, de atașare a colorantului la suprafața de transfer termic, s-au obținut informații satisfăcătoare în cazul convecției naturale generată de un perete cald, plan, orizontal (fig. 2). Tehnica colorantului atașat este limitată de consumarea substanței depuse, perioada de observare fiind redusă; poate fi aplicată numai curgerilor staționare. Pentru mediile gazoase se folosesc diverse gaze, aerosoli (fumul de țigară [10]), care urmăresc bine modelul de curgere studiat.

Trasori produși in situ

a. *Prin reacții chimice*

Trasorul poate fi generat în secțiunea de lucru a mediului fluid printr-o reacție chimică controlabilă. Pentru vizualizări în medii lichide se folosește un amestec de doi reactanți care vor colora brusc secțiunea de lucru după un timp determinat de la amestecare. D e n b i g h [11] utilizează reacția care are loc între o soluție acidă de iodură de potasiu și o soluție de sulfit de sodiu conținînd o mică cantitate de amidon. După un interval de timp definit, depinzînd de concentrația reactanților, are loc eliberarea iodului care colorează mediul în prezența amidonului. D u n c k w e r t s și W i l s o n [12] folosesc reacția lentă:

$$Na_2S_2O_8 + 2\,KI \rightarrow Na_2SO_4 + K_2SO_4 + I_2$$

iodul rezultat reacționînd instantaneu cu tiosulfatul prezent în soluție:

$$I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,Na\,I$$

La epuizarea cantității de tiosulfat, iodul rămîne liber și în prezența amidonului colorează în albastru mediul de reacție. Timpul θ de la formarea amestecului pînă la colorare este în funcție de concentrația reactanților. În curgerea staționară este posibilă

obținerea unui front între lichidul colorat și cel necolorat, care separă elementele de fluid „vechi" de cele „noi" intrate în secțiunea de lucru avînd, respectiv, o durată de staționare mai mică sau mai mare decît θ.

Importanța tehnicii este limitată de dificultăți în interpretarea imaginilor fotografice. O variantă a acestei tehnici este colorarea unui mediu acid — bazic în prezența fenolftaleinei [13]. Prin introducerea simultană în secțiunea de lucru a două soluții, una acidă și alta bazică, cu același debit, intensitatea culorii roșii analizată colorimetric la o anumită distanță de la intrare poate da indicații asupra duratelor de staționare sau a regimului de curgere.

Reacția chimică de luminiscență este folosită [14] pentru studiul turbulenței libere a unui jet de fluid sau pentru vizualizarea curgerii în spatele corpurilor solide. Jetul este format dintr-o soluție conținînd cantități egale (0,1% în greutate) de fericianură de potasiu și 3-aminoftalhidrazină. Lichidul din secțiunea de lucru în care pătrunde jetul conține o soluție diluată de hidroxid de sodiu, la care s-a adăugat o mică cantitate de apă oxigenată. La marginea jetului, 3 aminoftalhidrazina reacționează cu apa oxigenată și produce o luminiscență puternică, care rămîne vizibilă din cauză că viteza difuziunii reactanților este mult mai mică decît viteza curgerii jetului. Prin efectul reacției de luminiscență secțiunea observată este iluminată, ușurînd înregistrarea fotografică a fenomenului studiat. În cazul utilizării unui colorant oarecare pentru vizualizare, intensitatea culorii la limita jetului va fi mică datorită difuziunii.

b. *Prin reacții electrochimice*

Reacțiile electrochimice oferă condiții caracteristice favorabile folosirii trasorilor. Prin introducerea unei sîrme de telur în mediul lichid analizat, legarea acesteia la polul negativ al unui circuit electric și aplicarea unui potențial se produce o „dizolvare" a telurului sub formă coloidală colorată [15]. Sîrma de telur se așează perpendicular pe pereții canalului de curgere și pe direcția curentului. Mărimea sîrmei este aleasă astfel încît să producă o „dizolvare" sub forma unui filament cît mai subțire, dar destul de groasă pentru a nu se consuma prea repede sau a se distruge datorită fragilității sale. Prepararea catodului se realizează prin topirea telurului într-o eprubetă de sticlă, urmată de extrudere printr-un orificiu de mărime și formă convenabile. Metoda dă rezultate bune în cazul urmăririi curenților liberi, fidelitatea vizualizării fiind ușurată de difuzia redusă și viteza mică de deplasare liberă a particulelor de telur prin lichid (sub 10^{-3} mm/s). Avantajul tehnicii este colorarea intensă a particulelor eliberate la catod și posibilitatea de control a emisiei particulelor prin circuitul electric, reglat la tensiune constantă continuă sau pulsată.

O altă posibilitate de generare a colorantului în mediul studiat o constituie descompunerea pînă la iod a unei soluții slabe de iodură de potasiu și colorarea acesteia în prezența amidonului [16]. „Norul" de culoare albastră creat astfel în jurul anodului este antrenat de curentul de fluid, făcînd vizibil modelul de curgere. Clarificarea fluidului poate fi obținută prin adăugarea cîtorva picături de soluție de tiosulfat de sodiu. Utilizarea tehnicii este restrînsă la regimuri

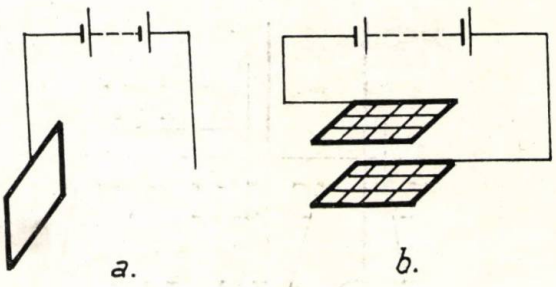


Fig. 3. Dispunerea electrozilor pentru vizualizarea unei curgeri: *a* — bidimensională; *b* — tridimensională.

de curgere staționare, regiunile de separare a curgerii, curenți cu viteze nu prea mari, care permit formarea unui filament albastru, vizualizînd astfel fenomenul urmărit. Contrastul optic general între intensitatea produsului colorat albastru și fluid nu este deosebit de bun, datorită opacității suspensiei de amidon.

Colorarea poate fi obținută și prin modificarea electrochimică a *p*H-ului unui indicator. Astfel, în regiunea de măsurare se plasează doi electrozi sau rețele de sîrmă, eventual o singură sîrmă (diametrul recomandat fiind 0,005 cm), în funcție de configurația bi sau tridimensională a curgerii (fig. 3) [17]. În cazul transferului termic este indicată folosirea plăcii de cupru (suprafața de transfer termic) și a unei rețele de sîrmă pentru vizualizarea în spațiu a curgerii. Mediul de lucru este o soluție de albastru de timol (timolsulfonaftalen) 0,01% din greutatea soluției, care a fost titrată la punctul de virare. Pentru aceasta se adaugă la soluție hidroxid de sodiu 1 N, pînă la virare spre albastru, după care, prin adăugarea unei picături de acid clorhidric 1 N, soluția devine ușor acidă și colorată în galben deschis. Aplicînd electrozilor un potențial convenabil, se induce o reacție de transfer protanic, care colorează local soluția în albastru. Tensiunea aplicată nu trebuie să fie prea mare, altfel formîndu-se bule gazoase. Absența efectului diferenței de densitate favorizează o măsurare precisă a vitezelor mici. S-au studiat prin această tehnică convecția naturală la o placă înclinată [18] și determinarea profilelor de curgere generate în regim convectiv, în funcție de forma suprafeței de transfer termic (pătrat, dreptunghi, triunghi, cerc) [19].

Reacții de luminiscență pot fi produse și electrochimic [16], [20]. Potențialul electric se aplică unei soluții alcătuită din luminol (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalozindionă), apă oxigenată, hidroxid de potasiu (pentru ajustarea *p*H-ului) și o cantitate de clorură de potasiu, pentru mărirea conductibilității. Ca anod se poate folosi o suprafață de platină, făcînd parte din secțiunea de curgere urmărită și o suprafață aproximativ egală pentru catod. La o diferență de potențial de 0,8—1,2 V, anodul se acoperă cu o culoare albastră strălucitoare, care dezvăluie aspectul curgerii în stratul-limită. La mărirea potențialului se produce o nouă suprafață colorată, care, însă, nu este lipită de anod, dar trece în curentul de fluid sub forma unor dungi, dîre strălucitoare diminuate gradat. La realizarea reacției sînt necesare precauții pentru eliminarea impurităților (apă distilată, clorură de potasiu purificată etc). Procedeul este mai dificil

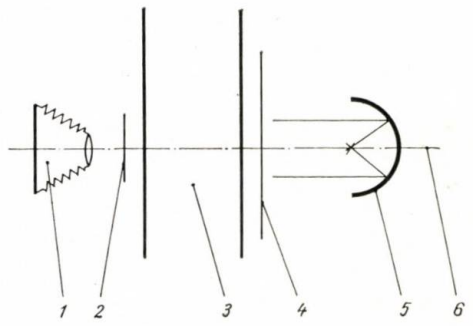


Fig. 4. Aranjament optic prin transmisia luminii pentru vizualizare cu ajutorul unor substanţe colorate.
1 — aparat de fotografiat; *2* — filtru; *3* — secţiunea de lucru; *4* — suprafaţă mată; *5* — sursa de lumină; *6* — axul optic.

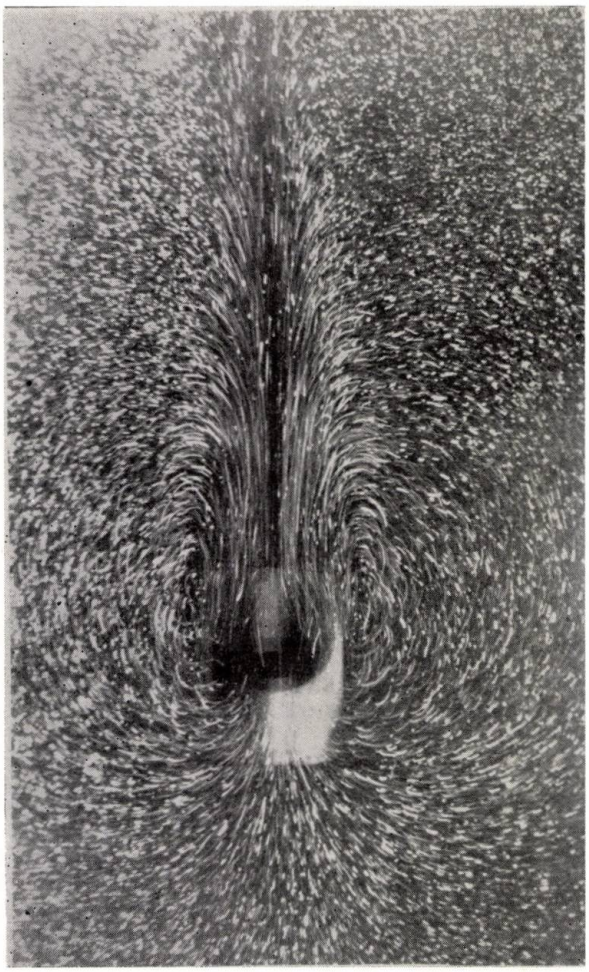


Fig. 5. Vizualizare cu trasori de aluminiu. Model de curgere creat la căderea unei picături într-un fluid. Pata albă reprezintă o reflexie parazită, nedorită.
Pentru obţinerea imaginii fotografice din figura 5 s-a folosit un aranjament optic de tipul celui din figura 6. Sursa folosită (putere 250 Watt) a fost plasată la 50 cm de mediul studiat. Timp de expunere 1/30 s filmul: 20 DIN Trasorul: suspensie de pulbere de aluminiu bine spălată cu dizolvanţi organici. Prelucrarea chimică a filmului şi a hîrtiei de mare contrast (Arfo) s-a făcut cu revelatori lith.

datorită consumului mare de lichid preparat special şi necesităţii de degazare a lichidului. Nu pot fi vizualizate satisfăcător curgerile pulsate, examinarea cantitativă a turbulenţei este dificilă, variaţia potenţialului fiind insuficientă în acest sens.

O deficienţă generală a tehnicilor care utilizează coloranţi o constituie murdărirea treptată a fluidului, şi, de aici, imposibilitatea recirculării nelimitate şi necesitatea curăţării din timp în timp a secţiunii de lucru.

Aranjament optic pentru vizualizare prin transmisia luminii

În cazul vizualizării prin intermediul unor substanţe colorate, sursa de lumină poate fi aşezată pe axul optic de privire sau fotografiere, în spatele secţiunii analizate. Astfel, vizualizarea şi fotografierea se realizează prin transmisia sau reţinerea luminii de către fluidul studiat, respectiv substanţa colorată (fig. 4). O atenţie deosebită trebuie acordată în acest caz unei iluminări uniforme a cîmpului analizat, care se realizează adesea cu ajutorul unui geam mat şi al luării unor măsuri care să contrasteze cît mai bine imaginea (filtre cu remisia în domeniul spectral specific colorantului folosit). Cu ajutorul schemei din figura 4 s-au realizat şi fotografiile din figurile 1 şi 2.

VIZUALIZARE PRIN REFLEXIA LUMINII DE CĂTRE TRASORI

Aranjamentul optic pentru vizualizarea prin reflexia luminii

O tehnică mult răspîndită, datorită indicaţiilor cantitative furnizate, utilizează trasori solizi sau gazoşi pentru vizualizarea prin reflexie a mediilor fluide. Iluminarea secţiunii de lucru la un unghi de 90° sau mai mic faţă de direcţia de privire creează o reflexie pe suprafaţa trasorilor în mişcare, uşor de înregistrat fotografic [21].

Forma şi mărimea secţiunii de lucru permit alegerea diverselor unghiuri de iluminare, cu condiţia ca la aparatul de fotografiat să ajungă pe cît posibil numai lumina reflectată de trasorii folosiţi. Astfel, fotografia din figura 5 a fost realizată cu aranjamentul schiţat în figura 6. Vizualizarea scoate în evidenţă modelul de curgere creat în urma căderii unei picături de acid oleic într-un mediu fluid apos situat între pereţii laterali (2 mm) ai secţiunii de lucru.

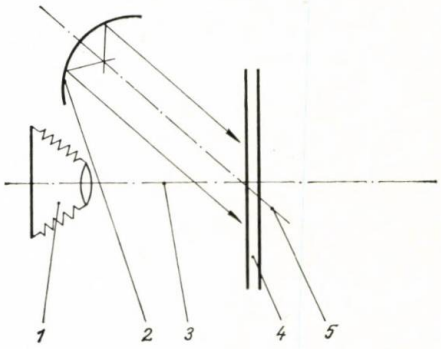


Fig. 6. Aranjament optic prin reflexia luminii pentru vizualizare cu trasori reflectanţi:
1 — aparat de fotografiat; *2* — sistem de iluminare; *3* — axul optic — aparat de fotografiat; *4* — secţiunea de lucru; *5* — axul optic — sistem de iluminare.

Cu un alt aranjament de iluminare, (fig. 7) s-a vizualizat (într-un plan vertical relativ îngust) dizolvarea unei sfere de acid succinic într-un mediu fluid (fig. 8). Prin iluminarea unui plan strict delimitat s-a obținut o înregistrare individuală a particulelor de aluminiu care urmează curentul fluid creat prin dizolvarea sferei. Aceasta permite calcularea vitezei de deplasare a particulelor luminoase în vederea stabilirii unor relații cantitative legate de transferul de masă.

Principala deficiență în vizualizarea curgerilor tridimensionale este faptul că pelicula fotografică reține numai proiecția traiectoriei trasorului. Prin folosirea fotografiei color și a unui aranjament optic special se obțin informații referitoare la a treia dimensiune [22]. Lumina albă a unui fascicul paralel provenit dintr-o iluminare intermitentă trece prin filtrul format din 10 benzi diferit colorate și împarte mediul fluid din secțiunea de lucru în straturi orizontale de diverse culori, strict delimitate (fig. 9). Mișcarea unei perle de polistiren opac (2 mm) într-un plan normal la axul optic nu va produce o schimbare a culorii acesteia. Orice mișcare în afara acestui plan, însă, este detectabilă prin schimbarea culorii. Pentru un observator experimentat aprecierea directă este suficientă pentru obținerea informației dorite.

Trasorii cei mai utilizați sînt: particulele fine de aluminiu, licopodiu, bentonită, polistiren, bule de aer etc. Particulele de aluminiu (5—20μ) [23] înainte de folosire se tratează cu alcool, pentru curățarea eventualelor depuneri de grăsime. Suprafața mare a particulei compensează densitatea altfel mare a metalului. Comportarea în mediile lichide este foarte bună, dar în timp se acoperă cu un strat de oxid care micșorează capacitatea reflectantă. Utilizarea particulelor de aluminiu este răspîndită pentru cazuri diverse: transfer termic [23, 24], transfer de masă [25], hidrodinamică [26, 27].

Calcularea vitezei curentului de fluid se face relativ ușor prin măsurarea timpului de expunere și a lungimii urmei lăsate de trasor pe pelicula fotografică, care se determină pe imaginea mărită prin proiecția directă a negativului pe un ecran sau pe imaginea copiată pe hîrtia fotografică. Eventual fotografiile pot fi însoțite de o scală de lungime pentru ușurarea calculului. Vizualizarea curgerilor turbionare și exactitatea calculării vitezei sînt îmbunătățite dacă se utilizează o iluminare intermitentă prin întrerupere mecanică (disc cu fantă acționat de un servomotor cu turație cunoscută) [28, 29] sau comandată de un circuit electric [30]. Tuburile luminoase cu descărcare electrică, datorită stingerii întîrziate, lente, oferă avantajul înregistrării traiectoriei trasorilor luminoși în forma unor dîre de comete, sensul direcției fiind foarte bine determinat. Este de remarcat că pentru înregistrarea calitativă a modelului de curgere se expune un timp mai îndelungat decît în cazul înregistrării în vederea determinării cantitative a distribuției de viteze (fig. 10).

Viteza trasorilor în secțiunea de lucru poate fi determinată și fără ajutorul unor înregistrări fotografice [31]. Principiul este următorul: particulele intens luminate sînt privite printr-un telescop plasat la 90° față de direcția de iluminare. Între telescop și secțiunea de lucru se plasează un cub de sticlă care poate fi rotit în jurul unui ax perpendicular față de axul

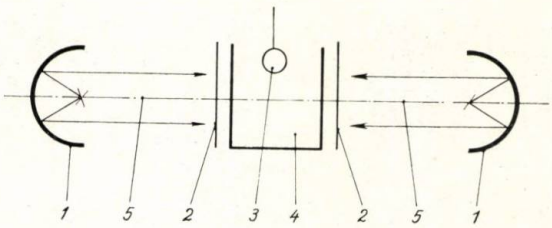


Fig. 7. Aranjament optic pentru vizualizarea unei secțiuni plane într-o curgere tridimensională cu trasori reflectanți:

1 — sistem iluminare; *2* — suprafață mată; *3* — sfera solubilă studiată; *4* — secțiunea de lucru; *5* — axul optic.

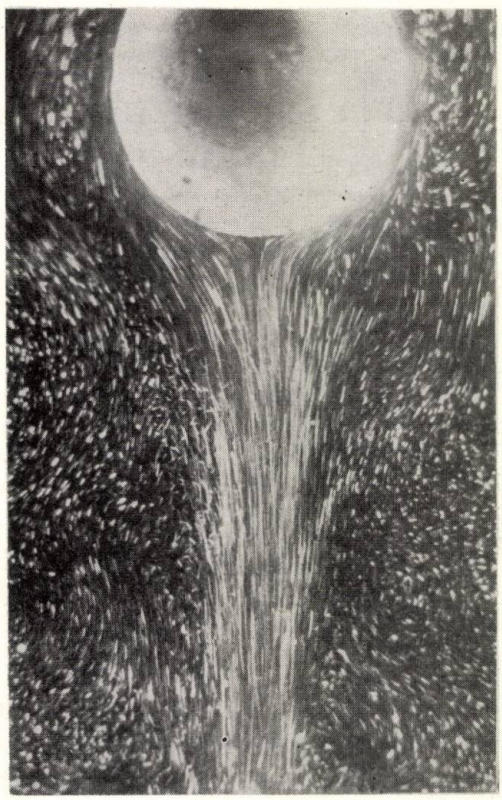


Fig. 8. Vizualizare cu particule de aluminiu; dizolvare prin convecție naturală a unei sfere solubile într-un fluid.

Pentru obținerea imaginii fotografice din figura 8 s-a folosit aranjamentul optic schițat în figura 7. Timpul de expunere: 4 s. Celelalte condiții sînt similare celor prezentate pentru figura 5.

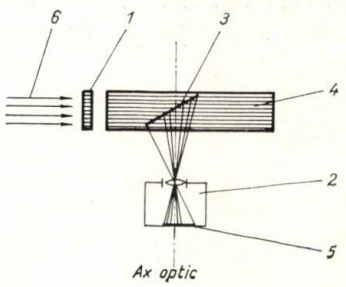


Fig. 9. Aranjament optic pentru vizualizarea tridimensională a traiectoriei unui trasor opac:

1 — filtru cu secțiuni diferit colorate; *2* — aparat de fotografiat; *3* — proiecția traiectoriei trasorului opac; *4* — secțiune de lucru; *5* — material fotosensibil.

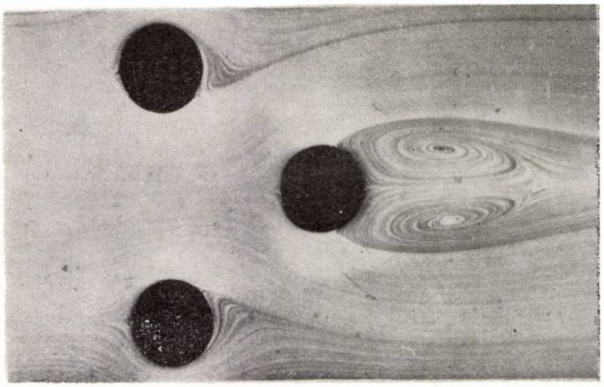


Fig. 10. Simularea curgerii prin medii poroase — curgere plană peste corpuri cilindrice; înregistrare fotografică cu timp lung de expunere [33].

optic al telescopului. Se roteşte cubul cu o viteză crescîndă pînă la obţinerea unei imagini imobile a trasorilor în cîmpul de observare. Tehnica se limitează la curgerile staţionare şi viteza poate fi determinată numai perpendicular pe axul cubului.

O oarecare răspîndire o au şi trasorii sub forma bulelor de gaz. Mărimea şi debitul bulelor produse prin electroliza apei pot fi controlate prin tensiunea curentului electric şi mărimea sau forma electrozilor (plăci, sîrmă etc.) cerute pentru vizualizarea fenomenului considerat. Eliberarea bulelor este în funcţie de instabilitatea menţinerii acestora la catod, iar mărimea bulelor este proporţională cu potenţialul aplicat. Bulele de aer folosite ca trasori [32] au o comportare optică nesatisfăcătoare datorită reflexiei slabe a luminii incidente şi densităţii lor reduse, care generează forţe ascensionale. Influenţa acesteia este neglijabilă dacă viteza de curgere a fluidului este mult mai mare decît aceea a bulelor sau în cazul studierii unei curgeri pe direcţie verticală ascendentă. Bulele de gaz se pot aglomera în regiunile de presiune joasă făcînd vizualizarea ineficientă. Datorită dificultăţilor multiple, această tehnică este limitată la unele situaţii în mod particular favorabile.

Bibliografie

1. Reejhsinghani, H. S., Bardhun, A. J. şi Gill, W. H. A.I.Ch.E.J., **14**, 1968, p. 100.
2. Sparrow, E. M. Trans. A.S.M.E. ser. C. J. Heat Transfer, **91**, 1969, p. 51.
3. Hanratty, T. J., Rosen, E. M. şi Kobel, R. L. Inf. Eng. Chem., **50**,
4. Scheele, G. F., Rosen, E. M. si Hanratty, Th. J. Canadian J. Chem. Eng., 1960, p. 67.
5. Naughton Mc, K. J. şi Sinclair, C. G. J. Fluid. Mech., **25**, 1966, p. 367.
6. Evans, L. B., Reid, R. C. şi Drake, E. M. A. I. Ch. E. J. **14**, 1968, p. 251.
7. Kline, S. J. şi Runstadler, P. W. J. Applied Mech., **26**, 1959, p. 166.
8. Hanratty, T. J., Rosen, E. M. şi Kobel, R. L. Ind. Eng. Chem. Eng., 1960, p. 67.
9. Scheele, G. F., Rosen, E. M. şi Hanratty, Th. J. Canadian J. Chem. Eng., 1960, p. 67.
10. Hornung, H. G. şi Joubert, P. N. J. Fluid. Mech. **15**, 1963 p. 368.
11. Denbigh, K. G., Dombrowscki, N., Kisiel, A. J. şi Place, E. R. Chem. Eng. Sci., **17**, 1962, p. 573.
12. Danckwerts, P. V. şi Wilson, R. A. M., J. Fluid. Mech., **16**, 1963, p. 412.
13. Hiby, J. W. Chem, Ing. Tech., **43**, 1971, p. 378.
14. Friedman, A. S. J. Appiied Phys., **27**, 1956, p. 417.
15. Eichorn, R. Trans. A.S.M.E. ser C. J. Heat Transfer, **83**, 1961, p. 379.
16. Clayton, B. R. şi Massey, B. S. J. Scientic. Instruments, **44**, 1967, p. 2.
17. Baker, D. J. J. Fluid, Mech., **26**, 1966, p. 573.
18. Sparrow, E. M. şi Husar, R. B. J. Fluid. Mech., **37**, 1969, p. 251.
19. Husar, R. B. şi Sparrow, E. M. Int. J. Heat Mass Transfer., **11**, 1968, p. 1 206.
20. Springer, G. S. Rev. Sci. Instrum., **35**, 1964, p. 1 277.
21. Cox, J. B. J. Phot. Sci., **19**, 1971, p. 72.
22. Van Meel, D. A. şi Vernij, H. Applied Scientific Research, **10**,1961, p. 109.
23. Leontiev, A. I. şi Kirdyaskin, A. G., Int. J. Heat Mass Transfer, **11**, 1968, p. 1 461.
24. Elder, J. W. J. Fluid. Mech., **27**, 1967, p. 609.
25. Schenkels, S. A. M. Chem. Eng. Sci., **24**, 1969, p. 585.
26. Kenning, D. R. G. şi, Cooper, M. G., J. Fluid. Mech., **24**, 1966, p. 293.
27. Cannon, J. N. şi Kays, W. M. Trans. A.S.M.E. ser. C.J. Heat. Transfer, **93**, 1969, p. 135.
28. Ondreiczik, C., Goldhoar, I. şi Petculescu, A. Aplicaţii ale fotografiei în ştiinţă şi tehnică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970.
29. Nedderman, R. M. Chem. Eng. Sci., **16**, 1961, p. 113. Fayolle, P., şi Naslin, P. Photographie instantanee et cinématographie ultrarapide, Ed. 1 Revue d'Optique, Paris, 1950.
30. Finlay, I. C. şi Welsh, N. J., Phot., Sci., **16**, 1968, p. 70.
31. Seddon, A. E. şi Anwar, H. C. Engineering. Lond, 196, 1963, p. 318 citat în
32. Nedderman, R. M. Chem. Eng. Sci., **16**, 1961, p. 113.
33. Cazacu, M., Mihail, R. Proiect de diplomă, I. P. Bucureşti, 1967.

RECENZIE

Monografia Dechema „Concasare".

Cele două publicaţii „Monografia Dechema" vol. 69, (940 pag., 424 fig) conţin 35 de lucrări prezentate la cel de al 3-lea Simpozion European „Concasarea", din 5—8 octombrie 1971 ţinut la Cannes la interval de cinci ani de la cel de al 2-lea Simpozion European (Amsterdam — 1966 — Monografia Dechema, vol. 57).

Articolele selecţionate prezintă informaţii ştiinţifice şi tehnice din domenii de specialitate bine stabilite şi cuprind: bazele ştiinţifice generale, comportarea materialelor, condiţiile specifice de solicitare şi maşinile de concasat. În acest volum sînt publicate atît lucrările susţinute la Simpozion, cît şi jumătate din intervenţiile verbale care au fost înaintate de către participanţi spre tipărire.

Expunerile sînt împărţite — ca şi în cadrul simpozionului — în trei teme principale. Capitolul „Procese de sfărîmare şi comportare a materialului la concasare" cuprinde 12 articole, „Modele matematice" 10 articole şi „Maşini de concasare" 13 articole. Autorii sînt specialişti din zece ţări din Europa şi din alte continente.

Cele două volume oferă o privire de ansamblu asupra nivelului atins de ştiinţa asupra concasării, constituind o importantă contribuţie la dezvoltarea tehnicii. Volumul se adresează atît cercetătorilor ştiinţifici, cît şi producătorilor şi beneficiarilor de instalaţii de concasare. Toate expunerile sînt tipărite în limba engleză, germană şi franceză prefaţate de cîte un rezumat în trei limbi de circulaţie internaţională. Volumul se încheie cu un index care cuprinde circa 450 de termeni.

Galina Mîndru, Adriana Munteanu, Elena Popescu, Fl. Vasiliu şi A. Zuda

Influenţa unor factori interni asupra coroziunii oţelurilor inoxidabile în mediu apos la temperaturi ridicate

Oţelurile inoxidabile se folosesc curent în construcţia reactoarelor energetice răcite cu apă, datorită atît rezistenţei bune la coroziunea generalizată, cît şi compatibilităţii cu mediul din reactor.

Selectarea oţelurilor austenitice inoxidabile în scopul utilizării lor practice se bazează, în general, pe determinarea rezistenţei la coroziune a aliajelor în stare hipercălită.

Un tratament termic incorect aplicat, însă, poate provoca modificări structurale, care în anumite medii duc la creşterea coroziunii. Astfel, în urma unui tratament efectuat între 400 şi 800°C, la marginile grăunţelor de austenită se separă precipitate de carburi de crom, iar zona imediat învecinată — sărăcită în crom —, prezintă tendinţă spre coroziune accelerată. Această tendinţă este direct proporţională cu conţinutul de carbon din aliaj.

Un alt factor care poate influenţa coroziunea oţelurilor inoxidabile este modul de prelucrare a suprafeţei.

Literatura citează numeroase date privind influenţa diverşilor factori asupra comportării la coroziune a oţelurilor inoxidabile [1—7]. Aceste date sînt dispersate, în general, datorită diferenţierilor privind condiţiile experimentale.

Comprelli şi colaboratorii [1] au efectuat experimentări privind comportarea diferitelor aliaje (oţeluri şi incoloy) în bucle, în fază de vapori şi au constatat că tratamentul termic de sensibilizare nu influenţează sensibil rezistenţa la coroziunea generalizată a aliajelor cu conţinut ridicat de nichel.

De asemenea, aceiaşi autori arată că probele cu suprafaţa decapată chimic corodează mai puternic decît cele cu suprafaţa polizată mecanic.

Este interesant de analizat dacă tratamentul de sensibilizare influenţează coroziunea generalizată a oţelurilor austenitice în mediu apos; de asemenea, care este efectul prelucrării suprafeţei şi al conţinutului de carbon din aliaj.

Lucrarea de faţă prezintă rezultatele cercetărilor efectuate în scopul studiului influenţei tratamentului termic de sensibilizare, a prelucrării suprafeţei şi a conţinutului de carbon, asupra comportării la coroziune a oţelurilor austenitice inoxidabile tip 18—10, în mediu apos, la temperaturi ridicate.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Experimentările s-au efectuat într-o autoclavă din oţel inoxidabil de 3 l capacitate.

Condiţiile de lucru: temperatura = 300°C; presiunea = 100 atm. S-a utilizat apă demineralizată cu următoarele caracteristici: conductivitatea iniţială = 0,5—1 $\mu S\ cm^{-1}$; pH = 7—7,6; conţinutul de O_2 = 7—8 mg/l. Durata de testare a fost de 1986 ore.

Pentru toate oţelurile studiate s-au executat probe de formă dreptunghiulară cu dimensiunile de 50 × × 10 × 1 mm.

În tabela 1 se arată compoziţia chimică a oţelurilor studiate.

Tabela 1

COMPOZIŢIA OŢELURILOR STUDIATE

Oţel tip / Element % gr.	CCNM V 878	CCNM 1036	1×18H10T
C	0,018	0,045	0,1
Cr	18,55	13,10	17,92
Ni	10,50	10,00	9,72
Mn	1,52	1,49	0,9
Si	0,48	0,43	0,87
P	0,014	0,013	0,027
S	0,011	0,013	0,007
Ti	—	—	0,58
Fe	rest	rest	rest

Pregătirea probelor

În scopul cercetării influenţei pregătirii suprafeţei asupra coroziunii, probele au fost supuse unor prelucrări diferite: prelucrarea mecanică pe hîrtie abrazivă nr. 600 şi decapare chimică, urmată de pasivizare. Aceste tratamente au permis să se scoată în evidenţă caracteristicile importante ale stării suprafeţei. Comparaţia între polizarea mecanică şi decapare a permis să se aprecieze influenţa ecruisajului superficial asupra coroziunii. Toate probele au fost supuse operaţiei de degresare în benzen la fierbere, apoi spălate în apă demineralizată, şi alcool şi uscate. Probele au fost cîntărite la microbalanţă cu o precizie de $\pm\ 10^{-5}$ g. A urmat operaţia de decapare, care s-a efectuat într-o soluţie nitrofluorhidrică, astfel încît să se înlăture un strat de metal de 10—14 μ de pe suprafaţă. În scopul studiului influenţei tratamentului termic asupra coroziunii generale, o parte din probe au fost supuse unui tratament de sensibilizare la 700°C, timp de 2 ore, în atmosferă de argon. Probele tratate termic au fost decapate într-o soluţie de acid clorhidric, pentru înlăturarea stratului oxidat. În final, toate probele au fost supuse operaţiei de pasivizare într-o soluţie de acid azotic. Înainte de introducerea în autoclavă, probele au fost din nou cîntărite.

Tabela 2

INFLUENȚA TRATAMENTULUI TERMIC DE SENSIBILIZARE ASUPRA COROZIUNII OȚELURILOR INOXIDABILE

Tratament termic	Viteza de coroziune, g/m².h			Penetrare, mm/an		
	V878	V1036	1×18H10T	V878	V1036	1×18H10T
Călire 1050°C	0,000442	0,000550	0,000635	0,000491	0,000612	0,000706
Sensibilizare 700°C,2 h	0,000525	0,000414	0,000750	0,000584	0,000500	0,000835

Tabela 3

INFLUENȚA PREGĂTIRII SUPRAFEȚEI ASUPRA COROZIUNII OȚELURILOR INOXIDABILE

Prelucrarea suprafeței	Viteza de coroziune, g/m².h			Penetrare, mm/an		
	V878	V1036	1×18H10T	V878	V1036	1×18H10T
Polisare mecanică	0,000595	0,00123	0,001155	0,000662	0,00137	0,00128
Decapare, pasivizare	0,000442	0,000550	0,000606	0,000492	0,000602	0,000674

REZULTATELE OBȚINUTE

1. Influența tratamentului termic de sensibilizare

În tabela 2 se arată influența tratamentului termic de sensibilizare asupra vitezei de coroziune a oțelurilor inoxidabile. Determinările au fost efectuate pe probe cu suprafața decapată și pasivizată.

Se constată că tratamentul de sensibilizare influențează în mică măsură coroziunea generalizată, vitezele de coroziune fiind de același ordin de mărime.

2. Influența prelucrării suprafeței

Figurile 1, 2 și 3 reflectă influența prelucrării suprafeței asupra cineticii de coroziune a oțelurilor inoxidabile. Experimentările s-au efectuat pe probe în stare călită.

În cazul probelor decapate și pasivizate se observă o creștere mărită în greutate. Faptul se poate explica printr-o mai bună aderență a oxidului format pe probe.

Influența pregătirii suprafeței asupra vitezei de coroziune a oțelurilor studiate rezultă din tabela 3.

Se observă că decaparea, urmată de pasivizare, îmbunătățește simțitor comportarea la coroziune a oțelurilor inoxidabile. Faptul se explică prin îmbogățirea stratului superficial al oțelului în elemente mai nobile (crom).

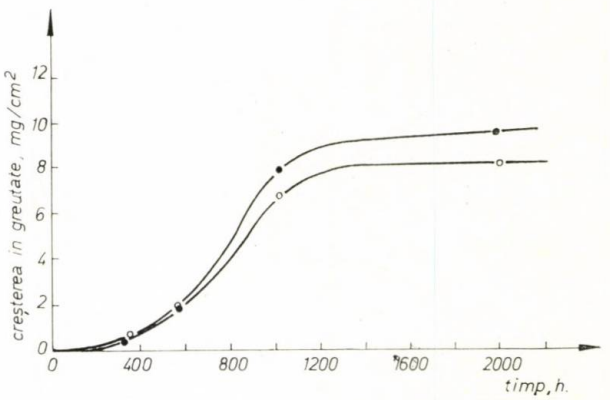


Fig. 2. Influența prelucrării suprafeței asupra cineticii de coroziune a oțelului V 1036:
● — probe decapate; o — probe polisate.

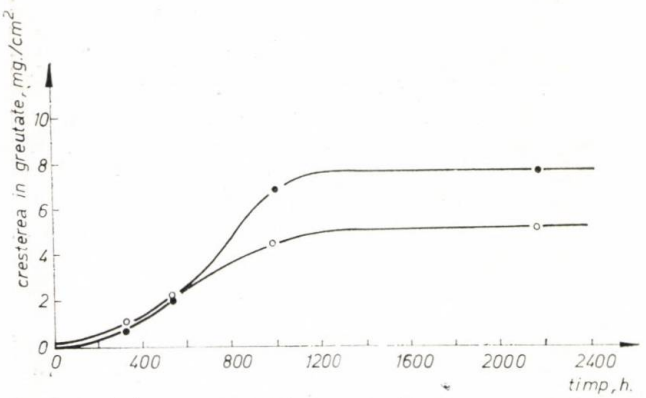


Fig. 1. Influența prelucrării suprafeței asupra cineticii de coroziune a oțelului V 878:
● — probe decapate; o — probe polisate.

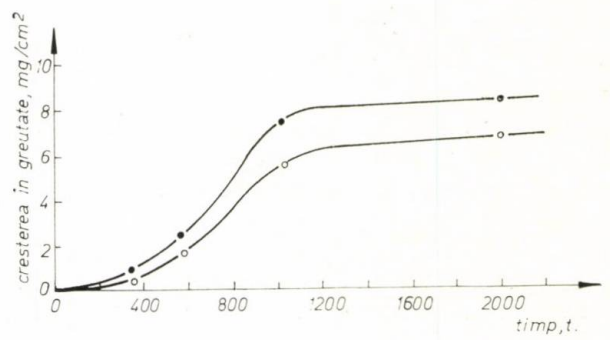


Fig. 3. Influența prelucrării suprafeței asupra cineticii de coroziune a oțelului 1×18 H 10 T:
● — probe decapate; o — probe polisate.

3. Influența conținutului de carbon din oțel

Analizînd comportarea oțelurilor studiate în funcție de compoziție, se constată pentru toate probele o ușoară creștere a vitezei de coroziune generalizată, cu conținutul de carbon. Astfel, oțelul V 878 cu 0,018% C are cea mai mică viteză de coroziune, pe ultimul loc situîndu-se oțelul 1 × 18 H 10 T cu 0,1% carbon. Interesant este faptul că această influență se manifestă atît asupra probelor în stare hipercălită, cît și asupra celor sensibilizate, independent de starea suprafeței.

4. Studii de structură

Studiul micrografic al probelor din oțelurile studiate a urmărit evidențierea procesului corosiv de suprafață, în funcție de parametrii studiați, precum și precizarea caracteristicilor fizice și a constituției chimice a filmelor subțiri de oxid superficial. În acest scop au fost utilizate metodele microscopiei electronice și difracției de electroni.

4.1. *Dependența microstructurii superficiale de modul de prelucrare a suprafeței.* Oțelul V 878. Micrografiile din figurile 4, 5 și 6 prezintă aspecte ale stratului superior de oxid format pe o probă decapată. Se evidențiază o structură caracteristică pentru oțelurile inoxidabile corodate în medii neutre. Concomitent, este evidențiat și procesul de acoperire cu oxid a suprafeței. Nucleația oxidului este pusă în

Fig. 4. Probă din oțel V 878 decapată, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH = 7 — 7,6; O_2 = 7 — 8 mg/l (× 12 500).

Fig. 5. Probă din oțel V 878, decapată, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH = 7 — 7,6; O_2 = 7 — 8 mg/l (×20 000).

Fig. 6. Probă din oțel V 878, decapată, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH = 7 — 7,6; O_2 = 7 — 8 mg/l (×60 000).

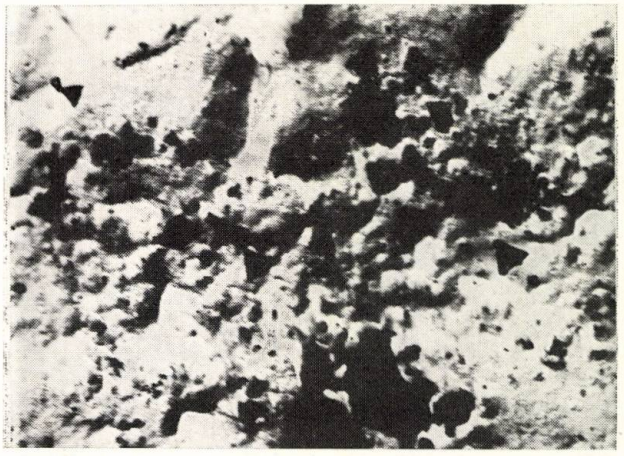


Fig. 7. Probă din oțel V 878 polizată mecanic, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7 — 7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

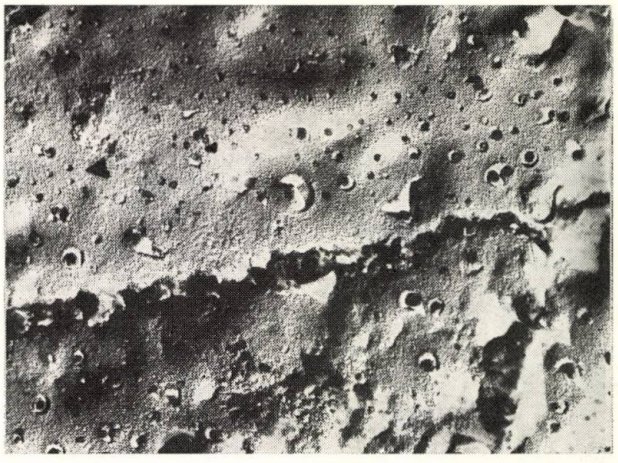


Fig. 8. Probă din oțel V 878 polizată mecanic, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH = 7 — 7,6; O_2 = 7 — 8 mg/l (×20 000).

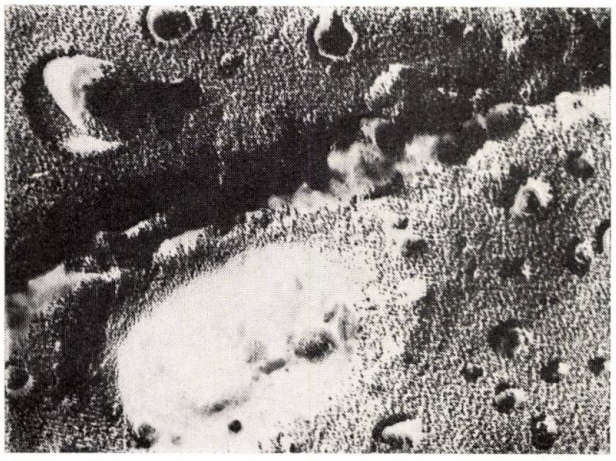


Fig. 9. Probă din oţel V 878, polizată mecanic, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×40 000).

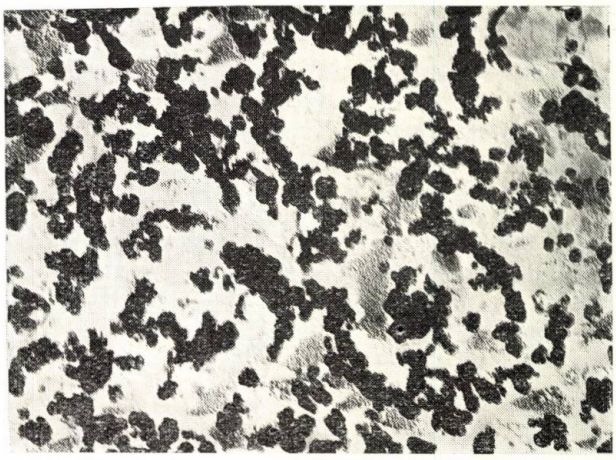


Fig. 12. Probă din oţel V 1036 polizată mecanic, corodată 1986 ore în apă demineralizată; pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

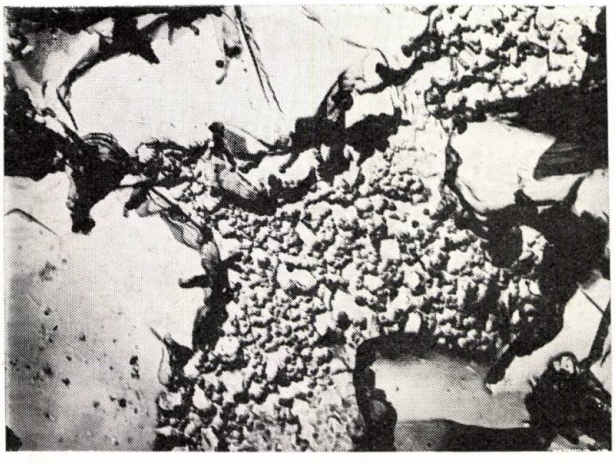


Fig. 10. Probă din oţel V 1036, decapată, corodată 1986 ore în apă demineralizată; pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

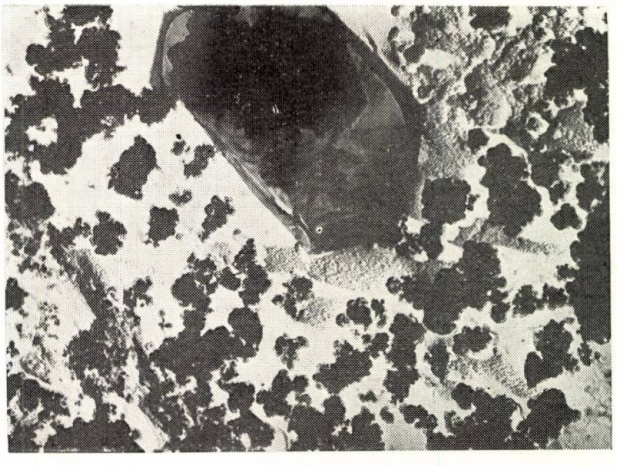


Fig. 13. Probă din oţel V 1036 polizată mecanic, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×19 500).

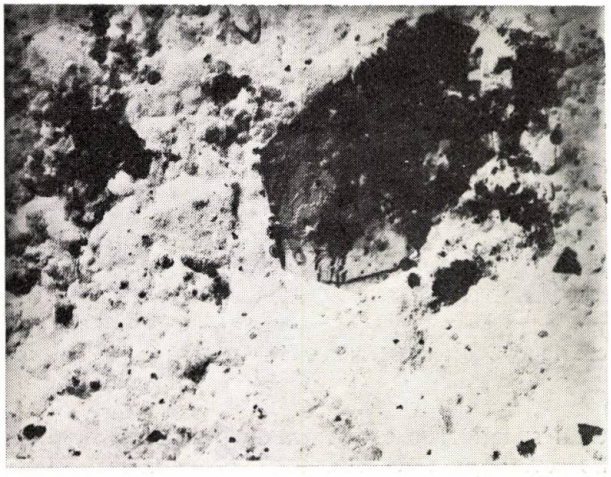


Fig. 11. Probă din oţel V 1036, decapată, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

Fig. 14. Probă din oţel V 1036, polizată mecanic, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×24 000).

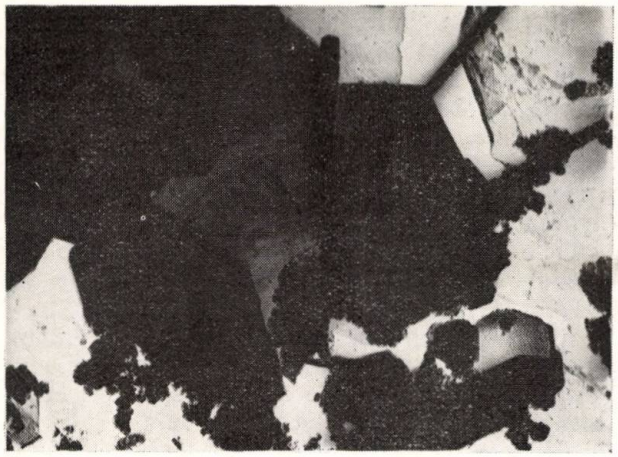


Fig. 15. Arie selectată pentru imagine de difracţie; probă din oţel V 1036, polizată mecanic, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

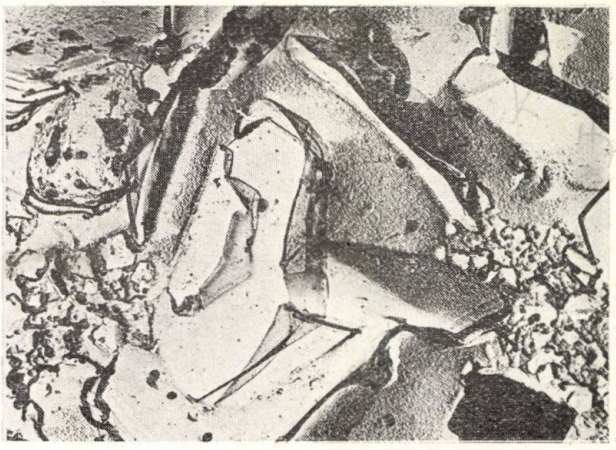


Fig. 18. Probă din oţel 1×18 H 10 T decapată, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

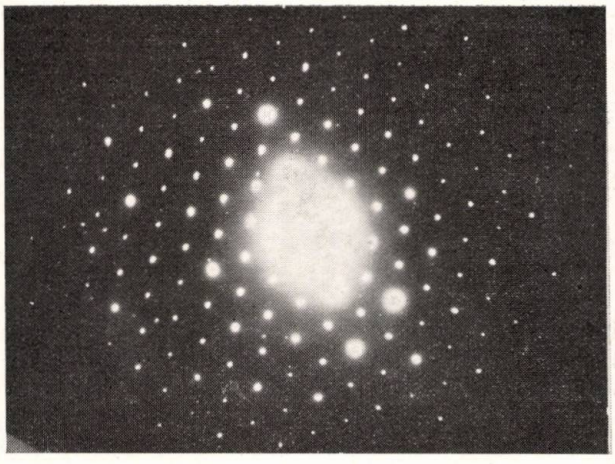


Fig. 16. Imagine de difracţie a filmului de oxid pe arie selectată din proba reprezentată în figura 15.

Fig. 19. Arie selectată pentru imagine de difracţie, probă din oţel 1×18 H 10 T decapată, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

Fig. 17. Probă din oţel 1×18 H 10 T decapată, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

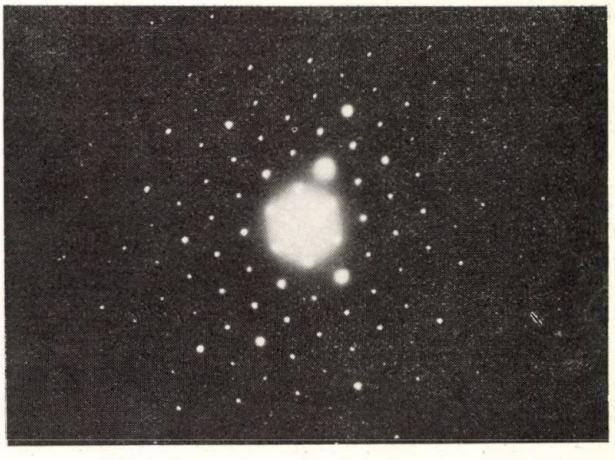


Fig. 20. Imagine de difracţie a filmului de oxid pe arie selectată din proba reprezentată în figura 19.

evidență în figura 4. Nucleele de oxid de formă sferică sînt uneori înconjurate de o zonă de culoare închisă, care reprezintă, probabil, domeniul în care oxidarea se produce preferențial.

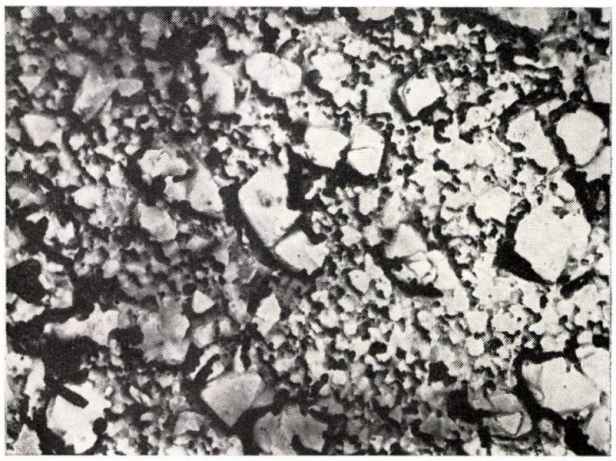


Fig. 21. Probă din oțel 1×18 H 10 T polizată mecanic, corodată 1986 în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

Fig. 22. Probă din oțel 1×18 H 10 T, polizată mecanic, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

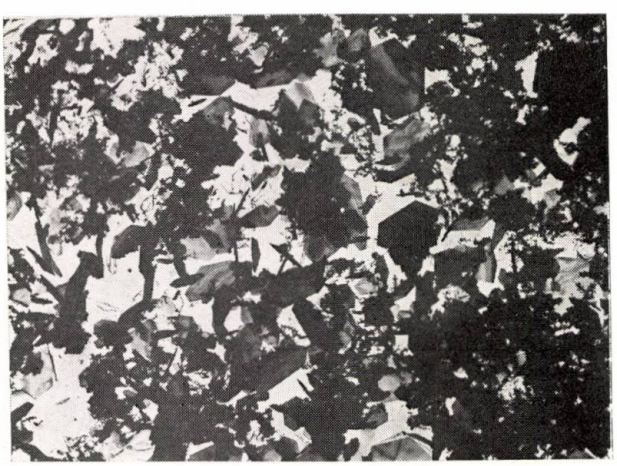


Fig. 23. Probă din oțel 1×18 H 10 T polizată mecanic, corodată 1986 ore în apă demineralizată, pH=7—7,6; O_2=7—8 mg/l (×20 000).

Micrografia din figura 5 prezintă un număr mare de nuclee de oxid dispuse preferențial.

În cazul unei probe polisate pe hîrtie abrazivă nr. 600, se observă că gradul de acoperire cu oxid este în unele zone mult mărit (fig. 7). Micrografiile din figurile 8 și 9 arată că nucleele de oxid, de forme și repartiții similare cu cele din cazul probei decapate (fig. 4, 5 și 6), suferă procese de coalescență (fig. 9).

Oțelul V 1036. Microstructura probelor decapate nu diferă esențial de aceea a probei din oțel V 878 prelucrată similar (fig. 10 și 11).

Proba polizată pe hîrtie abrazivă nr. 600 prezintă cristale mari și este omogen corodată (fig. 12). Efectuarea unor replici de extracție a permis observarea unor goluri mari acoperite cu oxizi de fier smulși de pe suprafața probei corodate (fig. 13 și 14). În figura 16 se prezintă o imagine de difracție pe o arie selectată a unei probe polizate mecanic (fig. 15). Micrografia confirmă prezența magnetitei monocristaline.

Oțelul 1 × 18 H 10 T. Micrografiile din figurile 17, 18 și 19 prezintă aspecte întîlnite pe stratul superficial al probelor decapate. Microdifracția de electroni (fig. 20) ridicată pe o arie selectată din figura 19 indică prezența magnetitei.

Probele polizate mecanic prezintă o structură superficială omogenă (fig. 21 și 22).

Se observă tendința spre forme cristalografice precis orientate (fig. 21). În figura 23 se observă forme aciculare caracteristice magnetitei.

Concluzii

S-au efectuat experimentări privind comportarea la coroziune a oțelurilor inoxidabile austenitice, în funcție de tratamentul termic de sensibilizare, modul de pregătire a suprafeței și conținutul de carbon.

S-a constatat că tratamentul termic de sensibilizare practic nu influențează coroziunea generală a oțelurilor inoxidabile.

Modul de prelucrare a suprafeței influențează sensibil comportarea la coroziune. Astfel, viteza de coroziune a probelor decapate și pasivizate este de circa 2 ori mai mică decît viteza probelor polizate mecanic.

S-a constatat că viteza de coroziune este influențată de conținutul de carbon din oțel. Din seria oțelurilor studiate, oțelul CCNM V 878, cu cel mai scăzut conținut de carbon (0,018%), are cea mai bună comportare la coroziune.

Studiile de microstructură efectuate pe aceleași oțeluri au evidențiat procesul corosiv de suprafață.

Prin microdifracție de electroni s-a pus în evidență prezența în oxid a magnetitei.

Bibliografie

1. Comprelli, E. A., Mac Millan, D. F. și Palaris, C. N. În: GEAP-4351, iul. 1963, S.U.A.
2. * * * Report EURAEC, 1500, 1965, Bruxelles.
3. * * * Report EURAEC, 1308, 1965, Bruxelles.
4. Pearl, W. L., Brush, E. G. și Gaul, G. G. În: GEAP-4760, mart. 1965, S.U.A.
5. Coriou, H., Grall, L. și Polras, M. În: Energie Nucleaire, **9**, nr. 5, aug — sept., 1967.
6. Talbot, J., Friand, C., Godot, J. M., Raux, D. și Thibault, S. The 4th International Congress on Metallic Corrosion, Amsterdam, **7**, 14 sept. 1969.
7. Bianchi, G. și Torchio, S. În: Metallurgia Italiana, **7**, 1970, p. 62.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

S. Constantinescu, Luminița Badiu și P. Petrovici

Compatibilitatea dintre biocizi și inhibitorii de coroziune

Procesele de coroziune sînt favorizate de factori multipli dintre care se amintesc: *eroziunea*, adică modificarea suprafeței metalice ca urmare a circulației apei calde sau reci, cu viteză mare, prin conducte; *microorganismele* care au un rol diferit în favorizarea proceselor de coroziune; *îmbătrînirea*, adică modificarea ireversibilă a structurii interne a materialelor metalice sub influența componenților acestora, a impurităților și a condițiilor de mediu (temperatură, tensiuni mecanice etc.).

Microorganismele accelerează ionizarea metalului prin activarea electronilor, activare care se produce pe mai multe căi, și anume:

— producerea de metaboliți cu acțiune agresivă;

— producerea unei aglomerații de celule, formînd, în mod localizat, gradiende de concentrație a acceptorilor de electroni sau de oxigen;

— depolarizarea catodică, constînd în reținerea hidrogenului și electronilor, direct prin acțiune enzimatică.

Potrivit acestor mecanisme, în procesele de coroziune poate interveni un număr mare de microorganisme, ca: bacterii reducătoare de sulfați și sulfiți *(Desulfovibrio)*, ferobacterii *(Crenothrix, Siderocapsa, Gallionela)*, ciuperci microscopice, alge microscopice, o serie de bacterii ce conțin dehidrogenaze, ca: *Proteus vulgaris, Aerobacter aerogenes, Micrococcus denitrificans, Escherichia coli, Clostridium aceticum, Clostridium sporogenes, Clostridium perfringes.*

În figurile 1—5 se redau microorganisme identificate în circuitele de răcire ale unei mari unități industriale.

În combaterea coroziunii, deci, pentru alegerea substanțelor biocide și aplicarea tratamentului adecvat sînt necesare experimentări prealabile, ținîndu-se seamă de complexul de substanțe cu care biocizii pot interfera.

În general, se consideră că biocizii acționează asupra enzimelor microbiene în mod diferențiat, și anume:

— mercurul și compușii organomercurici blochează efectiv receptorii celulari tiolici;

— acridinele împiedică procesele metabolice prin interferarea cu coenzimele bacteriene, cu care se combină;

— chinonele inhibă activitatea de respirație celulară;

— detergenții cationici inhibă enzime metabolice;

— fenolii și bazele cuaternare de amoniu distrug enzimele care intervin în procesele energetice celulare.

Întrucît enzimele microbiene pot fi atît enzime constitutive — formate independent de condițiile de mediu al microorganismelor —, cît și adaptative (apărute numai în condițiile prezenței unui substrat adecvat) este explicabilă apariția unor fenomene de rezistență microbiană la biocizi, problemă care trebuie avută în vedere la alegerea și administrarea în circuitele de apă a substanțelor cu acțiune biocidă.

Compatibilitatea dintre biocizi și inhibitorii de coroziune se referă — pe de o parte — la menținerea nealterată a efectelor de inhibare, iar pe de altă parte la realizarea efectului microbiacid corespunzător.

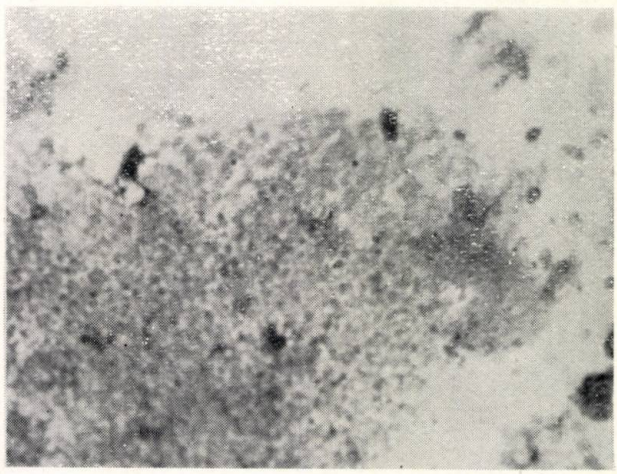


Fig. 1. Bacterii feruginoase — Colonii de *Siderocapsa* (preparat microscopic ICAB).

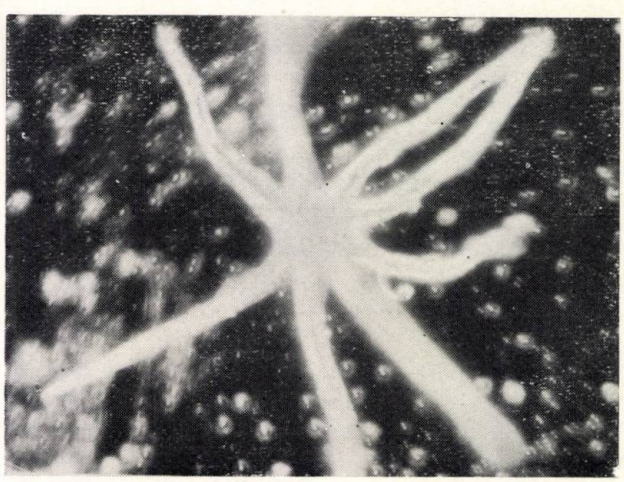


Fig. 2. *Anchistrodesmus* (preparat microscopic ICAB).

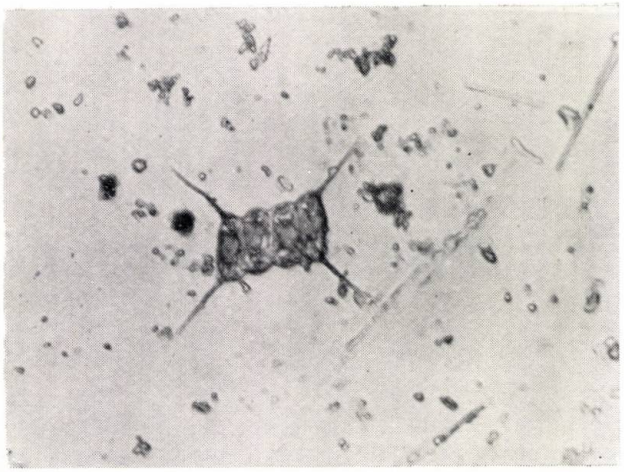


Fig. 3. Alge verzi *Scenedesmus* (preparat microscopic ICAB).

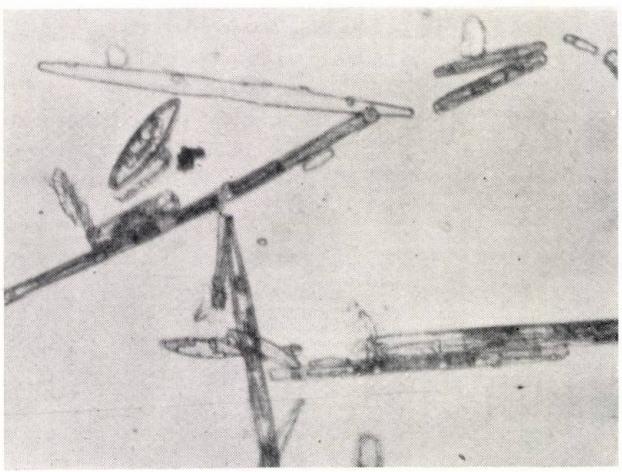


Fig. 4. Diferite specii de diatome: *Sinedra*, *Navicula* (preparat microscopic ICAB).

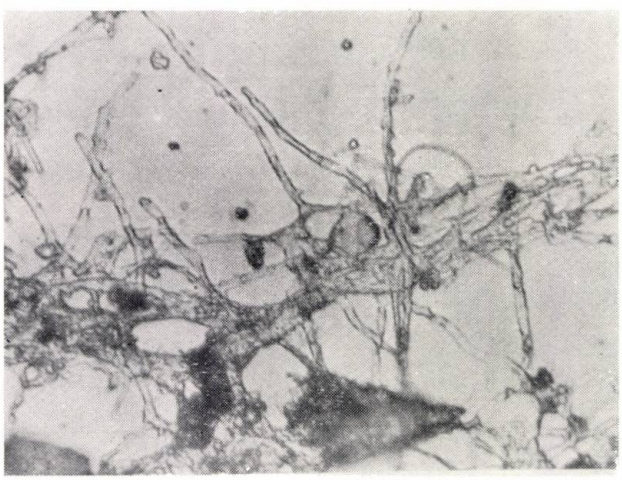


Fig. 5. Hife şi micelii de ciuperci cu sporangii lor (preparat microscopic ICAB).

Aici intervin: timpul de contact, concentraţia substanţelor administrate, temperatura de reacţie etc., factori care influenţează dinamica celor două efecte.

Efectul biocid nu se realizează instantaneu, ci într-un timp dat, care va fi cu atît mai mare, cu cît concentraţia de microorganisme în mediul supus dezinfectării este mai mare. Inhibitorii de coroziune pot modifica timpul de realizare a efectului letal pentru microorganisme.

Concentraţia substanţei biocide necesară pentru realizarea efectului maxim variază în funcţie de specia microbiană predominantă în mediu; astfel, microorganismele cu conţinut lipidic ridicat fixează prin adsorbţie chiar concentraţii foarte reduse de biocizi. Datorită acestei acţiuni, efectul biocid al substanţelor de tip fenolic şi crezolic emulsionate în soluţii de săpun asupra bacteriilor mucilaginoase este deosebit de puternic, chiar şi în prezenţa substanţelor inhibitoare.

Componentele minerale din inhibitorii de coroziune pot favoriza efectul biocid, în măsura în care se produce o creştere a permeabilităţii celulare; în general, ionii trivalenţi determină un efect mai puternic decît ionii bivalenţi, care, la rîndul lor, au o acţiune mai mare decît ionii monovalenţi.

În general, inhibitorii, stabilizatori organici constituind materii organice, micşorează — în anumită măsură — eficacitatea biocizilor, exercitînd o acţiune protectoare asupra microorganismelor.

Protecţia microorganismelor se poate produce fie pe cale pur fizică, fie prin competitivitate.

Incompatibilităţi între substanţele inhibitoare organice şi biocizi se produc de pildă în următoarele cazuri:

— cînd biocidul reacţionează chimic cu substanţele inhibitoare, rezultînd produse de reacţie negermicide sau cu efect germicid mai redus;

— cînd biocidul formează cu materiile organice un compus insolubil, devenind astfel inactiv. În multe cazuri, particulele insolubile rezultate pot precipita pe suprafaţa celulei, formînd chiar un strat protector;

— cînd biocizii — de exemplu detergenţii cationici — sînt inactivaţi de substanţe antagoniste.

În experienţele realizate de autori în această direcţie, sub denumirea de inhibitor INH s-a inclus un complex de substanţe care joacă şi rol de stabilizatori, dispersanţi etc., administraţi în apă potrivit reţetelor date de Institutul de cercetări metalurgice şi care constă dintr-un amestec cantitativ determinat de: sulfat de zinc, poliacrilamidă, lignosulfonat de sodiu, tripolifosfat.

Ca microorganisme de testare a compatibilităţii dintre INH şi substanţele biocide, au fost alese ferobacteriile, din următoarele considerente:

— ferobacteriile sînt, în general, microorganisme mai refractare la acţiunea substanţelor biocide;

— ele intervin în mod semnificativ în formarea de biodepuneri, care determină în conducte şi circuitele de apă zone diferenţiat aerate şi, deci, amorsează procese de coroziune electrogalvanică;

— prin consumarea oxigenului dizolvat, se creează premisele de dezvoltare a sulfobacteriilor, ubicuitare, care determină atacul microbiologic şi coroziunea propriu-zisă.

Materiale şi metode utilizate

Culturi de ferobacterii. Culturile au fost izolate din apa turnurilor de răcire de la un combinat industrial. Ferobacteriile au fost cultivate în mediul Vino-

gradski, pentru testare folosindu-se, întotdeauna, culturi în vîrstă de 5 zile.

Aprecierea cantitativă a ferobacteriilor s-a făcut prin determinarea cantității minime de inocul (titrul) în care s-a pus în evidență.

În tabela 1 se prezintă substanțele biocide și concentrațiile față de care s-a determinat acțiunea asupra ferobacteriilor.

Tabela 1

CONCENTRAȚIILE DE VERIFICARE A EFECTULUI UNOR BIOACIZI ASUPRA FEROBACTERIILOR

Substanța biocidă	Concentrația, mg/l					
	5	10	15	20	30	50
Cloramină	+	+	+	+	+	—
Hipoclorit de sodiu	+	+	+	+	+	—
Perborat de sodiu	+	+	+	+	+	—
Permanganat de potasiu	+	+	—	+	+	+
Pentaclorfenolat de sodiu	+	+	+	+	—	—
Tego 51	0,5—1% din soluția de bază					

\+ Concentrație experimentată
— Concentrație neexperimentată

Pentru fiecare din aceste substanțe, acțiunea asupra ferobacteriilor a fost determinată în absența și în prezența INH.

Acțiunea substanțelor biocide asupra ferobacteriilor

Determinarea s-a făcut în tuburi de însămînțare, punîndu-se în contact volume egale de cultură de ferobacterii și soluție de biocid. După un contact de 30 min se apreciază titrul germenilor supraviețuitori, comparativ cu titrul inițial.

Pe un model experimental de laborator al unui turn de răcire, după însămînțarea culturii, la 5—6 zile de dezvoltare, ferobacteriile sînt puse în evidență pînă la o diluție de 10^{-7}; se adaugă substanță biocidă și se fac subculturi după 5, 7, 9 zile de la aplicarea substanței și timpul de regenerare a ferobacteriilor la titrul inițial, existent în momentul introducerii biocidului.

Rezultate și interpretări

În tabela 2 se redau rezultatele acțiunii substanțelor biocide asupra ferobacteriilor. Din datele prezentate rezultă că efectul biocid cel mai ridicat l-a prezentat hipocloritul de sodiu, în concentrație de 15—30 mg/l.

Experimentările pe model au confirmat aceleași rezultate, ducînd la precizarea — după dinamica creșterii numărului de ferobacterii, că intervalul dintre două administrări de substanță biocidă (hipoclorit) este de 7—10 zile.

Proveniența ferobacteriilor în apă, după administrarea biocidului în modelul experimental, este explicată prin aportul de apă de adaos (netratată), pe de o parte, și prin proliferarea microflorei reziduale pe de altă parte.

Tabela 2

ACȚIUNEA UNOR SUBSTANȚE BIOCIDE ASUPRA FEROBACTERIILOR

Biocid	Concentrația, mg/l							
	0	5	10	15	20	30	40	50
Cloramină T	10^{-7}**	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	—	—
Cloramină T + INH*	10^{-7}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	—	—
Perborat de sodiu	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	—	—
Perborat de sodiu + INH	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	—	—
Hipoclorit de sodiu	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-3}	—	absent în 1 ml	—	—
Hipoclorit de sodiu + INH	10^{-7}	10^{-5}	10^{-3}	—	1	absent în 1 ml	—	—
Permanganat de potasiu	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	—	10^{-3}	10^{-3}	—	—
Permanganat de potasiu + INH	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	—	10^{-3}	10^{-2}	—	—
Bicromat de potasiu	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	—	10^{-3}	10^{-3}	—	10^{-3}
Bicromat de potasiu + INH	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	—	10^{-3}	10^{-3}	—	10^{-3}
Pentaclorfenolat de sodiu	10^{-6}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-4}	—	—	—
Pentaclorfenolat de sodiu + INH	10^{-6}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-4}	—	—	—
Tego 51***	10^{-6}	10^{-5}	10^{-3}	—	—	—	—	—
Tego 51*** + INH	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	—	—	—	—	—

* INH — inhibitor de coroziune ICEM
** INH — exprimă cantitatea minimă de inocul (ml) în care s-au pus în evidență ferobacterii.
*** INH — TEGO 51 s-a utilizat în concentrație de 0,5 și 1% din soluție mamă.

Datele privitoare la indicii de coroziune au arătat că administrarea biocidului nu a produs modificări însemnate în acțiunea inhibitorilor experimentați.

Concluzii

1. Alegerea substanțelor biocide administrate în prezența INH necesită experimentări prealabile, pentru prevenirea cazurilor de incompatibilități cu INH.

2. Rezistența ferobacteriilor la acțiunea substanțelor biocide este destul de mare, o acțiune germicidă mai pronunțată avînd hipocloritul de sodiu, care la o doză de 30 mg/l clor scade titrul ferobacteriilor de la 10^{-7} la 10^{0}, după 30 min de contact (exces de clor liber circa 1—2 mg/l).

3. Ținînd seamă de marea varietate a substanțelor cu efect biocid ce pot fi administrate în apă, precum și de diversele substanțe cu rol de inhibitor, sînt necesare cercetări experimentale care să fundamenteze condițiile de administrare a substanțelor respective (natura lor, ordinea de introducere, concentrația, intervalul de timp).

4. Pentru cazurile în care inhibitorii de coroziune sînt incompatibili cu biocizii, combaterea microorganismelor din circuitele respective trebuie să se realizeze prin alte procedee.

Bibliografie

1. Sykes, G. Disinfection and Sterilization. F.N. Spon Ltd. London, St., 1958.
2. Ionescu, T. D. ș.a. Ape industriale și ape reziduale. București, Ed. tehnică, 1964.
3. Constantinescu, S. Coroziunea microbiologică și combaterea ei. București, „Inst. central de documentare tehnică", 1968.
4. Waren, P. I. Microbiological Corrosion Conterence on Corrosion of Pipe and Pipelines. Pipe and Pipeline Engineering Convention 1968, London.
5. Van Beneden, G. În: Tribune du Cébédeau III, mart., nr. 268, 1966, p. 140—147.

AL PATRULEA SIMPOZION AL SĂRII

Al patrulea simpozion al sării organizat de către Institutul de cercetări al minelor de soluții saline, Institutul de cercetări în domeniul sării și Societatea geologică din Ohio de nord va avea loc la Huston, Texas, între 8 și 12 aprilie 1973.

În cadrul simpozionului vor fi prezentate aproximativ 120 lucrări din domeniile tehnologiilor saline, și anume: geologia, geochimia și geofizica; exploatări miniere ale soluțiilor de sare și a sării uscate, tehnologia depozitării subterane, mecanica rocilor, evaporarea termală și solară, producția de soare, desalinarea, tehnologia de prelucrare a clorurilor alcaline, controlul poluării.

Vor fi organizate diferite călătorii de specialitate.

Pentru detalii referitoare la program vă puteți adresa:

Mr. D. R. Richner
General Chairman
Terraneers Ltd
P.O. Box 327
Painesville, Ohio 44077, U.S.A.

Frăsina Harnagea

Determinarea izomerilor γ-HCH și p,p'-DDT din duplitox prin metoda spectrofotometrică în infraroșu

Printre insecticidele organice clorurate se numără HCH-ul și DDT-ul. Utilizarea lor în protecția plantelor a avut consecințe economice deosebit de favorabile, ele contribuind în mod substanțial alături de alți factori, la sporirea producției la hectar.

Pentru îmbinarea remanenței DDT-ului cu acțiunea de șoc a izomerului γ-HCH se utilizează amestecuri de HCH și DDT tehnic. În țara noastră produsul condiționat pe bază de HCH, DDT și talc poartă denumirea de Duplitox, avînd o concentrație în substanță activă de 3% izomer γ-HCH și 3,5% izomer *p,p'*-DDT.

Determinarea izomerilor γ-HCH și *p,p'*-DDT din produsele tehnice și condiționate prin metoda spectrofotometrică în infraroșu a preocupat diverși autori [1—6]. În privința analizei amestecurilor de HCH și DDT, prin această metodă sînt puține indicații de literatură. Autorii lucrărilor [8, 9] analizează amestecuri de HCH și DDT aplicînd o metodă diferențială.

În lucrarea de față se prezintă o metodă spectrofotometrică în infraroșu, rapidă, de determinare a izomerilor γ-HCH și *p,p'*-DDT din Duplitox, constînd în măsurarea absorbanței de la 485 cm^{-1}, pentru izomerul γ-HCH și de la 808 cm^{-1} pentru izomerul *p,p'*-DDT.

Partea experimentală

S-a lucrat cu spectrofotometrul de infraroșu UR10 Zeiss Jena. Determinarea izomerilor γ-HCH și *p,p'*-DDT din amestec s-a făcut după o metodă grafică. Pentru înlăturarea influențelor constatate asupra benzilor de dozare a celor doi izomeri, trasarea curbelor de calibrare trebuie făcute în prezența izomerului α-HCH și DDT-tehnic pentru γ-HCH și în prezența izomerului *o,p'*-DDT și HCH tehnic pentru *p,p'*-DDT. Etaloanele folosite la operația de calibrare s-au făcut în conformitate cu compoziția aproximativă a amestecului de analizat. Calcularea absorbanței pentru *p,p'*-DDT pe banda de la 808 cm^{-1} s-a făcut după metoda liniei de bază.

Metoda a fost verificată pe un număr de opt probe de Duplitox, făcute cu HCH și DDT cu conținut cunoscut de γ-HCH și *p,p'*-DDT. Rezultatele sînt trecute în tabela 1.

Din analiza acestor date reiese că diferențele dintre valorile introduse și cele găsite nu sînt semnificative.

HCH-ul tehnic reprezintă un amestec de cinci stereoizomeri geometrici, numiți izomerii α, β, γ, δ, și ε, pe lîngă care se mai găsesc mici cantități de hepta și octoclorciclohexani. Conține aproximativ 13% γ, 70% α și 17% restul de izomeri. DDT-ul tehnic este un amestec format din trei izomeri, *p,p'*-DDT între 65—75%, *o,p'*-DDT între 19—21% și *o,o'*-DDT între 0,1—1%, alături de alte produse secundare.

În tabelele 2 și 3 s-a verificat faptul că prezența celorlalți componenți din HCH-ul și DDT-ul tehnic nu aduce erori la determinarea izomerilor γ-HCH și *p,p'*-DDT, adăugînd o cantitate cunoscută de γ-HCH pur și *p,p'*-DDT pur la un Duplitox cu conținut cunoscut de γ și *p,p'*.

Tabela 1

Nr. crt.	Izomer γ-HCH, %			Izomer *p,p'*-DDT, %		
	introdus	găsit	diferența	introdus	găsit	diferența
1	2,99	3,02	+0,03	3,53	3,45	—0,08
2	3,01	3,03	+0,02	3,61	3,55	—0,06
3	3,36	3,48	+0,08	4,29	4,29	0
4	3,22	3,20	—0,02	3,50	3,42	—0,08
5	2,98	2,91	—0,07	3,50	3,61	+0,11
6	2,98	3,02	+0,04	3,50	3,30	—0,20
7	2,73	2,71	—0,02	3,90	3,92	+0,02
8	3,40	3,45	+0,05	3,11	3,09	+0,02

Tabela 2

Nr. crt.	Izomer γ-HCH introdus, %	Izomer γ-HCH adăugat, %	Izomer γ-HCH total, %	Izomer γ-HCH găsit, %	Diferența
1	2,96	0,30	3,26	3,23	—0,03
2	2,96	0,45	3,41	3,38	—0,03
3	2,96	0,35	3,31	3,37	+0,06
4	2,96	0,61	3,57	3,59	+0,02
5	2,96	0,95	3,91	3,95	+0,04

Tabela 3

Nr. crt.	Izomer *p,p'*-DDT introdus, %	Izomer *p,p'*-DDT adăugat, %	Izomer *p,p'*-DDT total, %	Izomer *p,p'*-DDT găsit, %	Diferența
1	3,50	0,27	3,77	3,86	+0,09
2	3,50	0,40	3,90	4,00	+0,10
3	3,50	0,52	4,02	4,10	+0,08
4	3,50	0,81	4,31	4,26	—0,05
5	3,50	1,02	4,52	4,43	—0,09

S-a verificat faptul că diferențele nu se datoresc erorilor sistematice, ci exclusiv erorilor întîmplătoare, care nu pot fi evitate.

Calculul parametrilor statistici

Pe un duplitox cu conținut cunoscut de γ-HCH și *p,p'*-DDT s-a executat un număr de zece analize, ale căror rezultate sînt date în tabelele 4 și 5.

Tabela 4

Nr. crt.	γ-HCH, %		Datele prelucrării statistice
	introdus	găsit	
1	2,98	2,95	$n = 10$
2	2,98	2,93	$\bar{X} = 2,96$
3	2,98	2,94	$S^2 = 0,00087$
4	2,98	3,00	$S = 0,0294$
5	2,98	3,00	$S_{\bar{X}} = 0,0093$
6	2,98	2,98	$t = 2,12$
7	2,98	2,96	$c\% = 1,01$
8	2,98	2,98	
9	2,98	2,96	
10	2,98	2,91	

Tabela 5

Nr. crt.	*p,p'*-DDT, %		Datele prelucrării statistice
	introdus	găsit	
1	3,50	3,61	$n = 10$
2	3,50	3,20	$\bar{X} = 3,47$
3	3,50	3,61	$S^2 = 0,017$
4	3,50	3,55	$S = 0,13$
5	3,50	3,30	$S_{\bar{X}} = 0,041$
6	3,50	3,50	$t = 0,72$
7	3,50	3,46	$c\% = 3,83$
8	3,50	3,48	
9	3,50	3,42	
10	3,50	3,52	

Comparînd valorile lui t, obținute din calcule, cu valorile lui t din tabela distribuției Student, în cazul în care nu există erori sistematice va trebui să fie satisfăcută condiția:

$$t \text{ calculat} < t < \text{din tabelă} \qquad (1)$$

Acceptînd un risc de numai 1%, aceasta înseamnă că există 99% probabilitate ca rezultatele obținute în urma analizei să fie exacte, se vede că este îndeplinită condiția (1), deoarece valoarea lui t din tabelă este de 3,25, de unde se poate trage concluzia că rezultatele nu sînt afectate de erori sistematice.

Calculul intervalului de încredere pentru valori medii se face cu relația:

$$\bar{X} - t \cdot S_{\bar{X}} < A < \bar{X} + t \cdot S_{\bar{X}} \qquad (2)$$

Pentru valori individuale, formula intervalului de încredere este:

$$\bar{X} - t \cdot S < A < \bar{X} + t \cdot S \qquad (3)$$

Aplicînd relațiile (2) și (3) datelor din tabelele 4 și 5 pentru $P = 99\%$ se obțin pentru intervalele de încredere valorile din tabela 6.

Tabela 6

Componentul	Intervalul de încredere pentru valori medii	Intervalul de încredere pentru valori individuale
γ-HCH	2,93—2,99	2,86—3,05
p,p'-DDT	3,34—3,60	3,04—3,89

De aici rezultă că intervalele de încredere ale mediei acoperă valorile teoretice ale componenților, iar intervalele de încredere pentru valori individuale acoperă valorile obținute pe cele 10 determinări efectuate. Deci se poate spune că metoda de analiză este reproductibilă și precisă.

Modul de lucru

Din aproximativ 2 g de Duplitox, se extrag la rece cu 10 ml sulfură de carbon p.a., HCH-ul și DDT-ul. Soluția se filtrează și se introduce în cuva de 0,099 cm KBr pentru γ-HCH și în cuva de 0,042 cm NaCl pentru *p,p'*-DDT. Se înregistrează domeniul 450—550 cm^{-1} și 750—850 cm^{-1}. Se măsoară absorbanța de la 485 cm^{-1} pentru γ-HCH și absorbanța de la 808 cm^{-1}, aplicînd metoda liniei de bază pentru *p,p'*-DDT. Se citesc valorile corespunzătoare absorbanțelor pe curbele de calibrare stabilite pentru izomerul γ-HCH și *p,p'*-DDT.

Concluzii

S-a elaborat o metodă de dozare spectrofotometrică în infraroșu a izomerilor γ-HCH și *p,p'*-DDT din Duplitox.

A fost efectuat un calcul statistic, verificîndu-se exactitatea și reproductibilitatea metodei.

Bibliografie

1. Furst, H., Gluch, R., Chemische Technik, nr. **9**, 1957, p. 538.
2. Milone, M., Borello, E., Gazz. Chim. Ital., **83**, 1953, p. 255; Chimie Analytique, **34**, 1952, p. 189.
3. Lupu, C. și Stănescu, G., Rev. Chim. nr. 11, 1960, p. 232.
4. Downing, J. R., Freed, W. V., Walker, I. F. and Patterson, G. D., Ind. Eng. Chem. Analyt. Edn., 18, 1946, p. 461.
5. Henry, L., Colas, A. și Prat, J., Chim. Ind. 71, 1954, p. 919.
6. Hamilton, D. J. and Beckmann, T. J., Analyst **91**, 1966, p. 817.
7. Cupples, H. L., Analyt. Chem. 31, 1959, p. 967.
8. McDonald, I. R. C. și Watson, C. C., Analyt. Chem. **29**, 1957, p. 339.
9. Cleverley, B. Analyt. Chem. **33**, 1961, p. 1 621.
10. Crișan, I. Al. Statistica analizelor chimice. Metode fizice de analiză. în chimia analitică, VI, București, 1970.
11. Liteanu, C. Chimia analitică cantitativă. Ed. didactică și pedagogică, București 1964.

V. Giuran şi Rodica Drăghici

Consideraţii asupra determinării spectrofotometrice directe în ultraviolet a piridinei din aer, recoltată în diferiţi solvenţi

Multiplele aplicaţii ale piridinei în sinteza organică şi în diverse procese tehnologice, volatilitatea, toxicitatea şi riscurile de incendiu ridică acut problema stabilirii nivelului concentraţiei piridinei în aer, la diferitele locuri de muncă. Importanţa şi necesitatea acestor determinări reiese din aprecierile toxicologice făcute într-un mare număr de lucrări de specialitate, în care s-au subliniat efectele produse asupra organismului de către piridină în diferite concentraţii, în funcţie de durata expunerii. Astfel, între simptomele semnalate se află cefalee, nervozitate, insomnii, tulburări renale şi hepatice, iritarea mucoaselor oculare şi respiratorii, manifestări alergice, fenomene de fotosensibilizare etc. [1—3].

În urma cercetărilor s-au stabilit însuşirile chimice şi fizice ale piridinei, comportarea în diverse medii, structura, spectrul de absorbţie, comportarea derivaţilor în condiţii precizate, corelaţia dintre structura electronică şi bazicitatea compuşilor heterociclici conţinînd azot, precum şi multe alte aspecte [4—18].

În numeroase lucrări publicate, referitoare la chimia analitică a piridinei, au fost delimitate unele direcţii importante de investigaţie, cum ar fi: separarea piridinei cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie [19], cu răşini schimbătoare de ioni [20], determinări cu ajutorul cromatografiei în fază gazoasă [21—23], a cromatografiei gaz-lichid [24], metode pentru determinarea urmelor de piridină [25—28], detecţia acesteia [29 şi 30], diferite metode colorimetrice pentru determinarea în aer [31, 34], în apă şi în soluţii [35, 36], metode fotometrice [37—39], spectrofotometrice [40], investigaţii în domeniul infraroşu al spectrului [41—50], în domeniul ultraviolet [51—63], determinări complexometrice [64] etc.

Ţinînd seama de efectele toxice produse de piridina aflată în aer asupra organismului, stabilirea cantitativă a concentraţiei acesteia la diferitele locuri de muncă şi luarea unor măsuri adecvate pentru limitarea poluării aerului trebuie să constituie o preocupare de importanţă majoră pe linie de protecţia muncii, în sectoarele industriale unde au loc asemenea degajări nocive [65]. Dacă se au în vedere şi riscurile de incendiu (cu aerul formează amestecuri explozive între limitele 1,8—12,4% vol.), se impune luarea de măsuri exigente privind tehnica securităţii muncii în aceste locuri de muncă.

În ţara noastră este stabilită o concentraţie maximă de piridină admisă în aer, în zona locurilor de muncă, de 5 mg/m^3 aer [66].

În vederea stabilirii unor aprecieri comparative asupra posibilităţilor de determinare a concentraţiei piridinei în aer, pe cale direct spectrofotometrică, şi din necesitatea efectuării printr-o analiză rapidă, pentru luarea de măsuri operative în fabricaţie (folosind tehnica de recoltare a aerului în barbotoare tipizate, în care se utilizează diferite lichide-solvenţi drept mediu absorbant, recoltarea aerului fiind efectuată cu o viteză de 1 l/min), s-au efectuat investigaţii spectrofotometrice în domeniul UV al spectrului (între 225 şi 325 nm), în diferiţi solvenţi şi condiţii de experimentare.

Pentru determinări s-a folosit un spectrofotometru S.P. 800 UNICAM cu înregistrare automată.

Rezultatele experimentale

1. Examinarea spectrului de absorbţie în UV al piridinei, între 190 şi 350 mm, în mediu apos, în concentraţie de 0—640 μg piridină/ml H_2O, a pus în evidenţă prezenţa unui maximum de absorbţie pentru λ_{max} = 257 nm (fig. 1), la care se constată pentru un interval extins de concentraţii existenţa unei relaţii de proporţionalitate între absorbţie şi concentraţie, evidenţiate în figura 2 (pe abscisă fiind indicată concentraţia μg piridină/ml H_2O, iar pe ordonată extincţia E, determinată pentru d = 0,1 cm grosime de strat şi recalculată pentru d = 1,0 cm). Investigaţii efectuate pînă la 2 ore de la prepararea probelor au arătat că valorile extincţiilor se menţin constante.

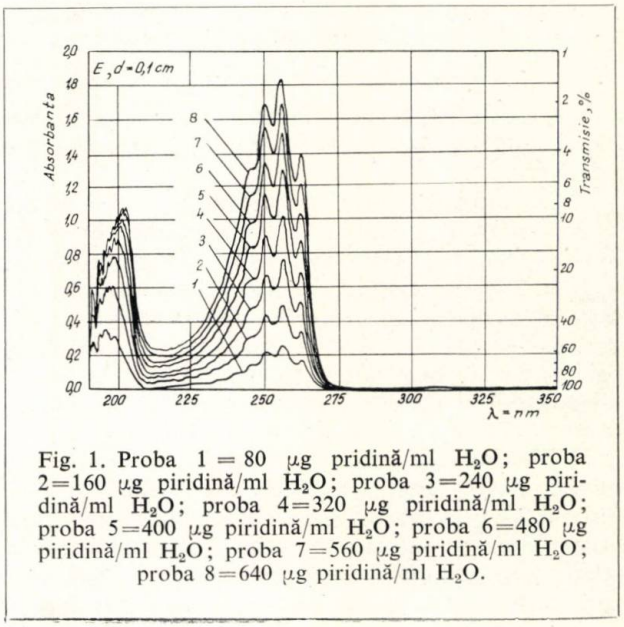


Fig. 1. Proba 1 = 80 μg pridină/ml H_2O; proba 2=160 μg piridină/ml H_2O; proba 3=240 μg piridină/ml H_2O; proba 4=320 μg piridină/ml H_2O; proba 5=400 μg piridină/ml H_2O; proba 6=480 μg piridină/ml H_2O; proba 7=560 μg piridină/ml H_2O; proba 8=640 μg piridină/ml H_2O.

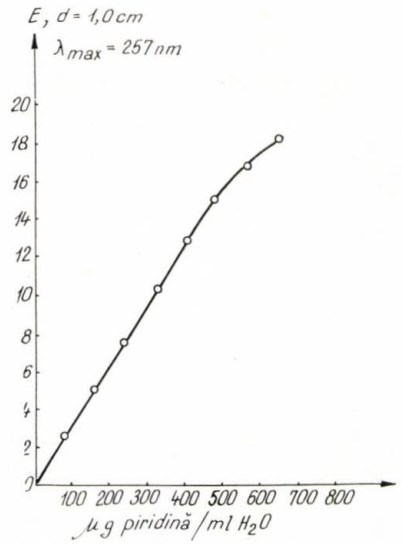


Fig. 2.

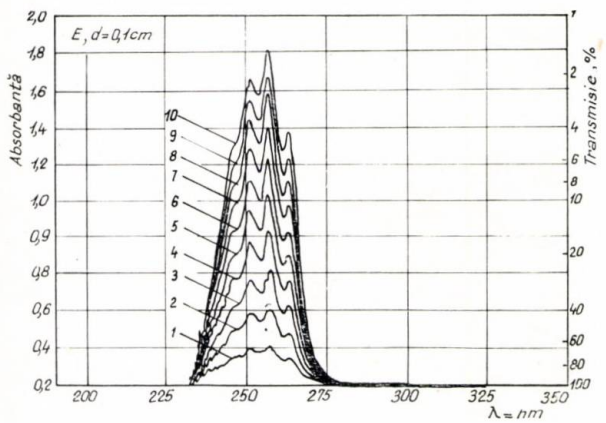


Fig. 3. Proba 1=70 μg piridină/ml alcool *n*-butilic; proba 2=140 μg piridină/ml alcool *n*-butilic; proba 3=210 μg piridină/ml alcool *n*-butilic; proba 4=280 μg piridină/ml alcool *n*-butilic; proba 5=350 μg piridină/ml alcool *n*-butilic; proba 6=420 μg piridină/ml alcool *n*-butilic; proba 7=490 μg piridină/ml alcool *n*-butilic; proba 8=560 μg piridină/ml alcool *n*-butilic; proba 9=630 μg piridină/ml alcool *n*-butilic; proba 10=700 μg piridină/ml alcool *n*-butilic.

De asemenea, în mediu apos se constată absorbție pronunțată pentru $\lambda = 250$ nm și $\lambda = 265$ nm (maxime relative).

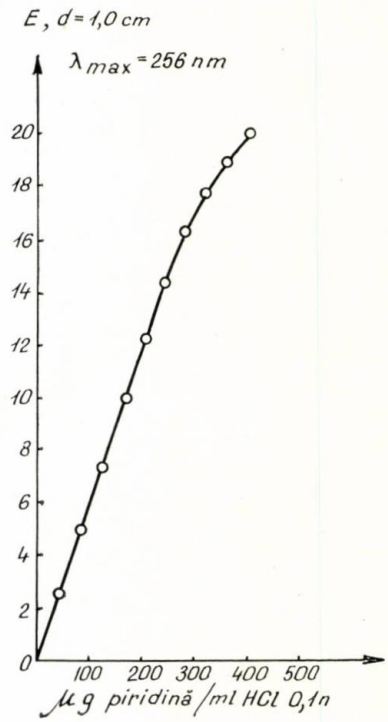
2. Investigarea unor probe, imediat și la 2 ore de la preparare, a arătat că pentru piridină în mediu de CH_3OH, C_2H_5OH, n-C_3H_7OH și n-C_4H_9OH la $\lambda_{max} = 257$ nm, există o relație de proporționalitate între absorbție și concentrație, într-un larg domeniu de concentrații, ca și în cazul folosirii apei drept solvent. În figura 3 sînt redate spectrele de absorbție ale piridinei în alcool *n*-butilic, în domeniul de concentrații 0—700 μg piridină/ml n-C_4H_9OH.

3. Pentru $\lambda_{max} = 256$ nm, piridina poate fi determinată direct spectrofotometric, în mediu de HCl (între 0,005 și 0,1*n*), pe baza unei etalonări prealabile, existînd pentru un larg domeniu de concentrații o relație între absorbție și concentrație, care se menține constantă în funcție de timp (s-a investigat menținerea constantă a valorilor extincției pînă la 2 ore de la prepararea probelor).

Determinarea spectrofotometrică directă a piridinei în mediu de HCl 0,1 N, la $\lambda_{max} = 256$ nm, se poate efectua cu ajutorul diagramei din figura 4, în care sînt indicate extincțiile pe ordonată, iar concentrațiile pe abscisă. Se remarcă faptul că, pentru 40 μg piridină/ml HCl 0,1 N, valoarea extincției pentru $d = 1,0$ cm grosime de strat este de 2,5, în timp ce în cazul utilizării mediului apos valoarea extincției este de numai 1,2.

În figura 5 sînt redate spectrele de absorbție în ultraviolet a piridinei, la diferite concentrații, în mediu de HCl 0,1 N.

Fig. 4.



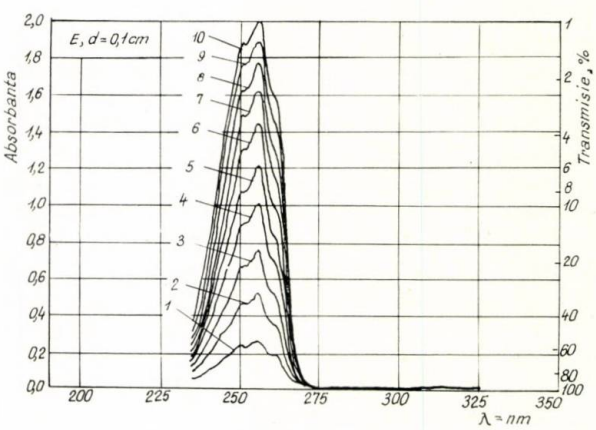


Fig. 5. Proba 1=40 μg piridină/ml HCl 0,1 m; proba 2=80 μg piridină/ml HCl 0,1 m; proba 3=120 μg piridină/ml HCl 0,1 m; proba 4=160 μg piridină/ml HCl 0,1 m; proba 5=200 μg piridină/ml HCl 0,1 m; proba 6=240 μg piridină/ml HCl 0,1 m; proba 7=280 μg piridină/ml HCl 0,1 m; proba 8=320 μg piridină/ml HCl 0,1 m; proba 9=360 μg piridină/ml HCl 0,1 m; proba 10=400 μg piridină/ml HCl 0,1 m.

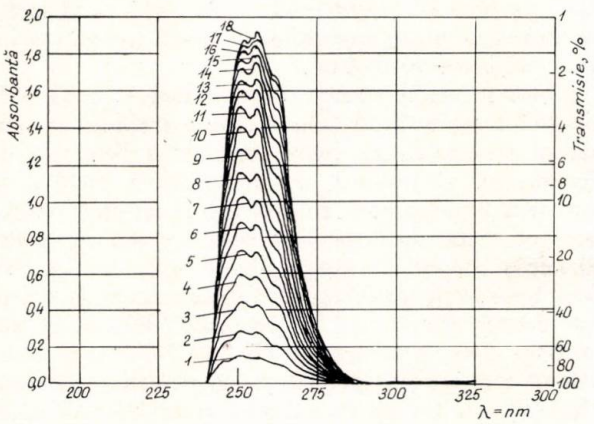


Fig. 6. Proba 1=65 μg piridină/ml acetat de butil; proba 2=130 μg piridină/ml acetat de butil; proba 3=195 μg piridină/ml acetat de butil; proba 4=260 μg piridină/ml acetat de butil; proba 5=325 μg piridină/ml acetat de butil; proba 6=390 μg piridină/ml acetat de butil; proba 7=460 μg piridină/ml acetat de butil; proba 8=515 μg piridină/ml acetat de butil; proba 9=580 μg piridină/ml acetat de butil; proba 10=645 μg piridină/ml acetat de butil; proba 11=710 μg piridină/ml acetat de butil; proba 12=775 μg piridină/ml acetat de butil; proba 13=840 μg piridină/ml acetat de butil; proba 14=905 μg piridină/ml acetat de butil; proba 15=970 μg piridină/ml acetat de butil; proba 16=1035 μg piridină/ml acetat de butil; proba 17=1100 μg piridină/ml acetat de butil; proba 18=1165 μg piridină/ml acetat de butil.

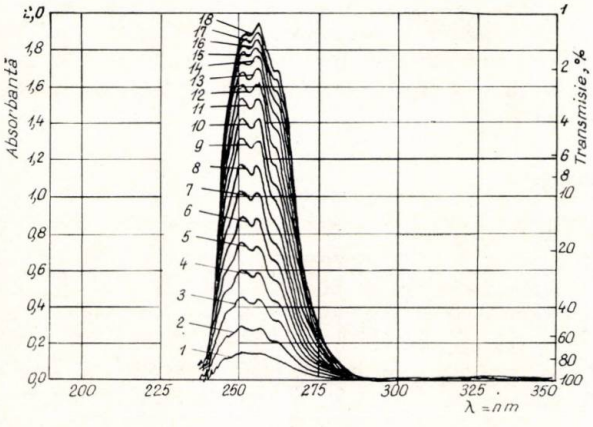


Fig. 7. Proba 1=65 μg piridină/ml acetat de butil; proba 2=130 μg piridină/ml acetat de butil; proba 3=195 μg piridină/ml acetat de butil; proba 4=260 μg piridină/ml acetat de butil; proba 5=325 μg piridină/ml acetat de butil; proba 6=390 μg piridină/ml acetat de butil; proba 7=460 μg piridină/ml acetat de butil; proba 8=515 μg piridină/ml acetat de butil; proba 9=580 μg piridină/ml acetat de butil; proba 10=645 μg piridină/ml acetat de butil; proba 11=710 μg piridină/ml acetat de butil; proba 12=775 μg piridină/ml acetat de butil; proba 13=840 μg piridină/ml acetat de butil; proba 14=905 μg piridină/ml acetat de butil; proba 15=970 μg piridină/ml acetat de butil; proba 16=1035 μg piridină/ml acetat de butil; proba 17=1100 μg piridină/ml acetat de butil; proba 18=1165 μg piridină/ml acetat de butil.

4. Folosind drept solvent acetatul de butil, se constată, de asemenea, că spectrul de absorbție în UV nu prezintă variații între probele examinate imediat și după 2 ore de la preparare (fig. 6 și 7).

Pentru λ = 251 nm, se constată, în domeniul de concentrații 0—600 μg piridină/ml acetat de butil, o liniaritate între absorbție și concentrație (fig. 8). La concentrații superioare, de 600 μg piridină/ml acetat de butil, nu mai este respectată această liniaritate.

5. În cazul folosirii acetonitrilului drept solvent, se obțin spectrele redate în figura 9, existînd posibilitatea determinării piridinei pentru λ = 250 nm și λ = 256 nm într-un interval de concentrații cuprins între 0 și 640 μg piridină/ml acetonitril. Se remarcă faptul că, la 80 μg piridină/ml acetonitril, extincția pentru d = 1,0 cm grosime de strat, la λ = 256 nm, este de numai 1,6, în timp ce în mediu de HCl 0,1 N, pentru aceeași concentrație și lungime de undă, la d = 1,0 cm, extincția are valoarea de 5,1.

6. Din examinarea spectrului de absorbție în UV al piridinei într-un larg domeniu de concentrații (0—800 μg piridină/ml), în mediu de $CHCl_3$ (fig. 10) și CCl_4 (fig. 11), se constată, de asemenea, existența unei relații de proporționalitate între absorbție și concentrație, cu liniaritate pentru un domeniu de concentrații precizat, însă cu valori ale extincției mult mai scăzute comparativ cu probele efectuate în mediu

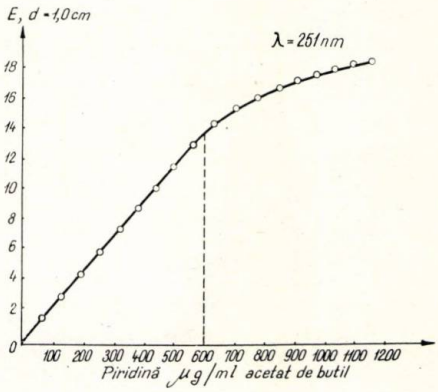


Fig. 8.

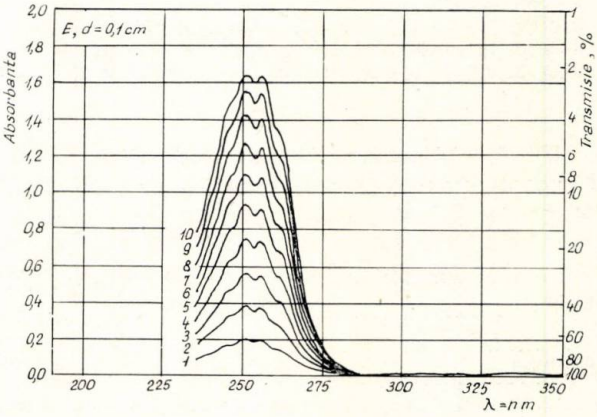


Fig. 9. Proba 1=80 μg piridină/ml acetonitril; proba 2=160 μg piridină/ml acetonitril; proba 3=240 μg piridină/ml acetonitril; proba 4=320 μg piridină/ml acetonitril; proba 5=400 μg piridină/ml acetonitril; proba 6=480 μg piridină/ml acetonitril; proba 7=560 μg piridină/ml acetonitril; proba 8=640 μg piridină/ml acetonitril; proba 9=720 μg piridină/ml acetonitril; proba 10=800 μg piridină/ml acetonitril.

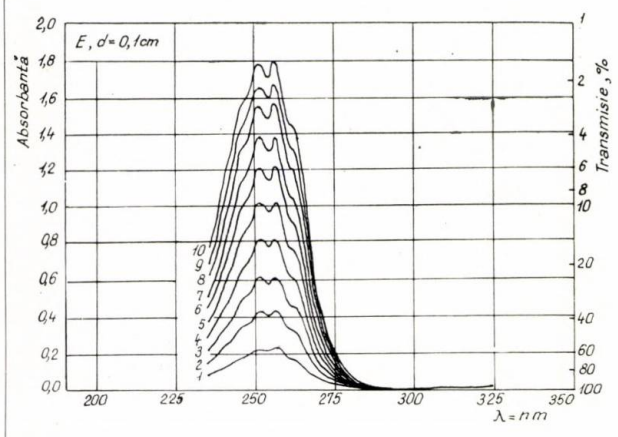


Fig. 10. Proba 1=80 μg piridină/ml $CHCl_3$; proba 2=160 μg piridină/ml $CHCl_3$; proba 3=240 μg piridină/ml $CHCl_3$; proba 4=320 μg piridină/ml $CHCl_3$; proba 5=400 μg piridină/ml $CHCl_3$; proba 6=480 μg piridină/ml $CHCl_3$; proba 7=560 μg piridină/ml $CHCl_3$; proba 8=640 μg piridină/ml $CHCl_3$; proba 9=720 μg piridină/ml $CHCl_3$; proba 10=800 μg piridină/ml $CHCl_3$.

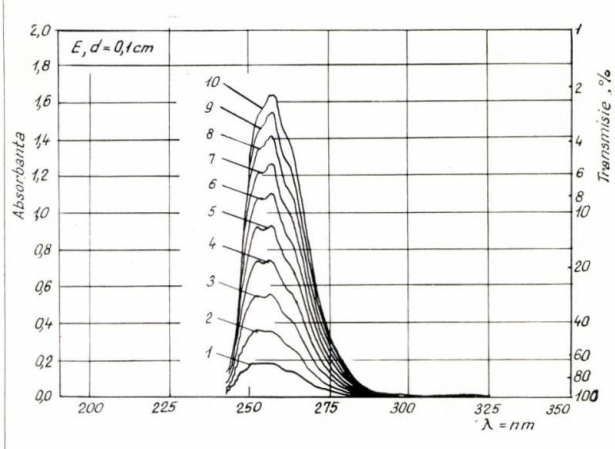


Fig. 11. Proba 1=80 μg piridină/ml CCl_4; proba 2=160 μg piridină/ml CCl_4 proba 3=240 μg piridină/ml CCl_4; proba 4=320 μg piridină/ml CCl_4; proba 5=400 μg piridină/ml CCl_4; proba 6=480 μg piridină /ml CCl_4; proba 7=560 μg piridină/ml CCl_4; proba 8=640 μg piridină/ml CCl_4; proba 9=720 μg piridină/ml CCl_4; proba 10=800 μg piridină/ml CCl_4.

de HCl 0,1 N (pentru 80 μg piridină/ml $CHCl_3$ extincția la d = 1,0 cm grosime de strat a prezentat valoarea de 2,3 la λ = 256 nm, iar pentru 80 μg piridină/ml CCl_4 de 1,8 la d = 1,0 cm grosime de strat și λ = 256 nm, față de 5,1 în mediu de HCl 0,1 N).

Concluzii

1. În urma investigațiilor întreprinse au reieșit utilitatea și, în special, rapiditatea cu care se poate efectua determinarea piridinei în aer, prin recoltare într-un mediu adecvat, și stabilirea pe cale spectrofotometrică direct în UV a spectrului de absorbție.

2. Rezultate optime se obțin prin recoltarea piridinei din aer în mediu acid (HCl 0,1 N), valorile extincțiilor pentru λ_{max} = fiind mult mai ridicate (deci sensibilitatea metodei crescută), decît în cazul folosirii drept lichid absorbant a apei distilate, alcoolului metilic, alcoolului etilic, alcoolului *n*-propilic, alcoolului *n*-butilic, acetatului de butil, cloroformului și tetraclorurii de carbon.

Dacă se are în vedere sensibilitatea de 5 μg piridină/ml a metodei de determinare a piridinei în aer, bazată pe fixarea pe ciclul piridinic a bromurii de tiocianogen și anilinei, cu deschiderea ciclului și formarea unui compus colorat colorimetrabil, necesitatea de a efectua determinarea la λ = 470 nm după 10 min și etalonarea indicată între 50 și 200 μg piridină, apar evidente avantajele folosirii dozării spectrofotometrice directe în UV (domeniul de concentrații între 0 și 240 μg piridină/ml HCl 0,1 N; determinarea nefiind afectată de factorul timp, pentru rapiditatea obținerii rezultatului ea putînd fi efectuată imediat la λ_{max} = 256 nm). Sensibilitatea este mult mai mare: pentru d = 1,0 cm grosime de strat la λ_{max} = 256 nm, sensibilitatea este de 1 μg piridină/ml HCl 0,1 N, iar dacă se folosește o cuvă cu grosimea de strat de 5,0 cm, sensibilitatea este mărită în mod corespunzător).

3. În cazul folosirii, la recoltarea piridinei din aer, drept lichid de absorbție a HCl 0,1 N, în tubușoare de recoltare de construcție tipizată, viteza de recoltare poate fi mărită pînă la 5 l aer/min.

4. Prin rapiditatea cu care se poate stabili direct, cu ajutorul spectrofotometriei de absorbție în UV, nivelul concentrației piridinei în aer, folosind o etalonare prealabilă, se poate asigura posibilitatea luării de măsuri operative și eficiente la diferitele locuri de muncă unde au loc asemenea degajări nocive, conform prevederilor stabilite pe linie de protecție a muncii, în vederea respectării concentrației maxime admise în aer.

Bibliografie

1. Richardson, C. H Iowa State Coll. J. Sci. **6**, 1932, p. 287., (CA 29 6307, 1935).
2. Ludwig, H., Arch. Generbepath Gewerbehyg. **5**, 1935, p. 654.
3. Fahri, R., Morel, C. și Cavigneaux, A. Pyridine. Date documentare nr. 719–61–70 (fiche toxicologique no. 85). Cahiers de notes documentaires 4e trimestre 1970, no. 61, p. 437 (I.N.R.S. – Paris).
4. Ferles, M. și Jizba, J. Chemie pyridinu. Prague: Ceskosl. akademie ved, 1957.
5. Dionisev, D. E. Uchenye Zapiski Rostov-na-Donu Univ. **25**, 1955, p. 3. (CA 52, 11, 9114, 1958).
6. Mataga, S. și Mataga, N. Z. Physik Chem. **33**, 1962, p. 374.
7. Clementi, E. și Kasha, M. (CA **52, 18,** 15242, 1958).
8. Weeny, R. Mc. Proc. Phys. Soc. (London) **70** A, 1957, p. 593.
9. Zhurba, T. V. și Dulova, V. I. Zh. Neorg. Khim. **15**, nr. 6, 1970, p. 1710–11.
10. Spinner, E. J. Chem. Soc. 1963, p. 3 855 (CA 59, 9, 9470, 1963).
11. Masamoto, J. Nippon Kagaku Zasshi **82**, 1961, p. 306. (Ca 55, 18, 17197, 1961).
12. Nishimoto, K. și Mataga, N. Z. physik. chem. **12**, 1957, p. 335. (Ca 51, 22, 17445, 1957).
13. Coopens, G., Nasielski, J. și Sprecher, N. Bull. Soc. Chim. Belg. **72**, 1963, p. 626.
14. Podall, H. E. Anal. Chem. **29**, 1957, 1423 (CA **52, 3,** 1766, 1958).
15. Mason, S. F., J. Chem. Soc. 1959, p. 1 240 (CA **53, 12,** 10952, 1959).
16. Mangini, A., Montanari, F. Proc. Intern. Meeting. Mol. Spectry. **4,** Bologna, nr. 1, 1959, p. 458.
17. Coppens, G., Nasielski, J., Bull. Soc. Chim. Belges. **70,** 1961, p. 136.
18. Coppens, G. Gillet, C., Nasielski, J., Vander Douckt, E., Spectrochim. Acta, **18,** 1962, p. 1 441.
19. Funasaka, W., Kejima, T. Kogyo Kagaku Zasshi **60,** 1957, p. 428.
20. Bandere, R., Lazdins, I., Smorodina, I. V., Avots, A. Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis. Kim. Ser. nr. 3, 1970, p. 292.
21. Benes, J. Chem. Prum. **17,** nr. 5, 1967, p. 261.
22. Golovnya, R. V., Mironov, G. A., Zhuravleva, I. L. Zh. Anal. Khim, **22,** nr. 5, 1967, p. 797.
23. Pilleri Rosanna, Vietti-Michelina Maria Z. anal. chem. **174,** 1960, p. 172.
24. Trubnikov, V. I., Malakhova, L. M., Zhdanovich. E. S. Zh. Anal. Khim. **23,** nr. 10, 1968, p. 1 546.
25. Goris, A., Larsonneau, A. Bull. Sci. Pharmacol **28,** 1921, p. 497.

Urmează în pag. 211

RECENZIE

M. FLORESCU: **Eficiența economică a cercetării științifice.** Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1972, 106 p., format 14,5 × 20,5 mm.

Adresîndu-se tuturor specialiștilor, legați prin activitatea lor de îmbogățirea patrimoniului științific și tehnic, lucrarea își propune elucidarea căilor care să permită o dezvoltare tehnologică armonizată cu necesitățile vieții sociale, materiale și spirituale. Un amplu material documentar servește pentru a sublinia o dată în plus corelația dintre cercetarea fundamentală și cea aplicativă, precum și cerințele și modalitățile de coordonare judicioasă a acestora în lumina marilor cheltuieli pe care le reclamă crearea unei baze tehnice adecvate desfășurării eficiente a acestor activități, pe de o parte, și finalizarea lor pe de altă parte. Metodele de estimare a proiectelor de cercetare, expuse în lucrare cu accentul asupra metodologiei în curs de experimentare a R.S.R., relevă multitudinea factorilor ce intervin în calculul eficienței economice a cercetării și marea varietate a criteriilor de apreciere admise conform specificului fiecărei organizații coordonatoare în parte.

Partea a doua a lucrării este consacrată metodelor pentru creșterea eficienței economice a lucrărilor de cercetare din industria chimică. Ea cuprinde o expunere a realizărilor cercetării românești, sub aspectul organizării, a metodologiei de cercetare și al lucrărilor originale sau cu notă de originalitate finalizate sau în curs de finalizare. Dar, accentul principal este pus asupra modalităților de accelerare a lucrărilor de cercetare prin ierarhizarea temelor de cercetare, prin analiza în baza metodelor de statistică matematică și a tehnicii graficelor în rețea a fiecărei faze de cercetare în vederea optimizării duratei și a cheltuielilor de cercetare. În acest sens este subliniat în mod deosebit rolul cercetării organizate de ingineria chimică în asigurarea parametrilor necesari pentru finalizarea tehnologiilor cercetate și optimizarea ciclului cercetare — producție. Datele cu privire la rețeaua de relații dintre organizațiile de cercetare ale industriei chimice, și la schema de legături între fazele ciclului de valorificare a producției, ilustrate prin cifre, informează cititorul asupra progreselor realizate de chimia românească pe acest tărîm.

Fără a avea intenția de a da soluții definitive sau a epuiza vastul subiect al eficienței economice în cercetare, cartea constituie un prețios îndrumar pentru specialiștii din toate domeniile, antrenați în traducerea în viață a noului, și nu numai pentru specialiștii din ramura chimică cum ar părea la prima vedere.

Continuare din pag. 710.

26. Bond, G. R., Harriz, C. G. Anal. Chem. **29**, 1957, nr. 177. (CA **51**, 9, 6984, 1957).
27. Pribyl, M. Collection Czech. Chem. Commun, **27**, 1962, p. 1 330. (CA **57**, 5, 5306, 1962).
28. Brouwer, Th. Chem. Wecklad, **58**, 1962, p. 530. (CA **58**, 9, 9547, 1963).
29. Goris, A., Larsonneau, H., Bull. Soc. Chim. **33**, 1923, p. 994. (CA **17**, 3150, 1923).
30. Lehner, F. Chem. Ztg. **46**, 877, 1922 (CA **17**, **252**, 1923).
31. Tarenko, M. I. J. Anal. Chem. (U.R.S.S.) **11**, 1956, p. 687. (CA **51**, **16**, 11930, 1957).
32. Tarenko, M. I., Zhur. Anal. Khim. **11**, 1956, p. 644. (CA **51**, **10**, 7237, 1957).
33. Gorskaya, R. V. Gigiena i Sanit. **30**, nr. 12, 1965, p. 57. (CA **64**, **6**, 8840, 1966).
34. Arato Sugar Eva, Munkavedelem **14**, nr. 46 1968, p. 34. (CA **70**, **8**, 31450, 1969).
35. Mrkva, M. Vodni Hospodarstvi **13**, 1964, p. 335. (CA **60**, **9**, 10387, 1964).
36. Pavolini, T., Francesconi, G. Chim. Ind. (Milan) **40**, 1958, p. 544. (CA **53**, **2**, 988, 1959).
37. Asmus, E., Kraetsch, J., Papenfuss, D. Z. Anal. Chem. **184**, 1961, p. 25. (CA **56**, **8**, 8011, 1962).
38. Gorskaya, R. V., Yarmagaeva, N. T., Zh. Analit. Khim. **20**, nr. 6, 1965, p. 760 (CA **63**, **9**, 10691, 1965).
39. Houben, H. Brennstoff, Chem. **44**, nr. 10, 1963, p. 299. (CA **60**, **4**, 3912, 1964).
40. Ta-Chuang, Lo Chang, Karr, C. Anal. Chem. **29**, 1957, p. 1 617. (CA **52**, **7**, 5210, 1958).
41. Passerini, L., Gazz. chim. Ital. **63**, 1933, p. 305 (CA **27**, 4801, 1933).
42. Isaac, R., Bentley, F. F., Helene Sterglanz, W. C. Coburn, Stephenson, C. V., Wilcox, W. S., Appl. Spectrog. 17, 4, 1963, p. 90. (CA **59**, **7**, 7077, 1963).
43. Wilmshurst, J. K., Bernstein, H. J., Can. J. Chem. **35**, 1957, p. 1 183. (CA **52**, **16**, 13423, 1958).
44. Lebas Jeanne Marie, J. Chim., Phys. **59**, 1962, p. 1 072. (CA **58**, **6**, 5168, 1963).
45. Fabbri, G. Ann. Chim. (Rome) **52**, 1962, p. 983. (CA **58**, **9**, 8409, 1963).
46. Pobiner, H. Appl. Spectry., **17**, nr. 1, 1963, p. 29.
47. Gepstein, E. M., Veselkova, T. A., Nauchn. Tr. Vist. Nauchn. Issled. Uglekhim. Inst. **16**, nr. 1, 1963, p. 241. (CA **61**, **8**, 8900, 1964).
48. Danilova, V. I. și Terpugiva, A. I. Izv. Vyrshikh. Uchebn. Zavedenii Fiz. **3**, 1964, p. 62 (CA **61**, **11**, 12804, 1964).
49. Cunliffe J. D. B. Spectrochim. Acta **21**, nr. 4, 1965, p. 747. (CA **62**, **11**, 12614, 1965).
50. Katritzky, A. R. și colab. J. Amer. Chem. Soc. **91**, nr. 3, 1969, p. 636.
51. Fischer, H., Steiner, P., Compt. rend. **175**, 1952, p. 882. (CA **17**, 686, 1923).
52. Duclaux, J., Jeantet, P. Rev. d'optique, **2**, 1953, p. 384. (CA **18**, 3542, 1924).
53. Marchlewski, L., Pizlo, J. Bull. intern. Acad. Polonaise. Classe. Sci. Math. nat. 1934, A, p. 22. (CA **28**, 4312, 1934).
54. Henri, V., Angenot, P. Compt. rend. **200**, 1935, p. 1 032. (CA **29**, 3235, 1935).
55. Baneriee, S. B. Indian, J. Phys. **30**, 1956, p. 480. (CA **51**, **13**, 9313, 1957).
56. Robins, J. Univ. Microfilms (Ann. Arbor. Mich. Pub. nr. 22184) (CA **52**, **14**, 11565, 1958).
57. Mangiani, A., Passerini, R., Gazz. Chim. Ital. **87**, 1957, p. 243. (CA **52**, **13**, 10716, 1958).
58. Roy, S. B., Indian J. Phys. **32**, 1958, p. 323. (CA **53**, **2**, 855, 1959).
59. Ciusa, W., Fiorenzi, G., Boll. Sci. Fac., Chim., Ind. Bologna **18**, 1959, p. 12 (CA **54**, **21**, 22636, 1960).
60. Konosu, H., Tojyo Kohyo Shikensko Hokoku **62**, nr. 7, 1967, p. 257. (CA **67**, **24**, 111207, 1967).
61. Toth, A., Billes, F., Acta, Chim. Acad. Sci. Hung., **56**, nr. 3, 1968, p. 229 (CA, **69**, **12**, 47847, 1968).
62. Kracmar, J., Kracmarova, J., Zyka, J. Pharmazie, **23**, nr. 10, 1968, p. 567 (CA **70**, **8**, 31719, 1969).
63. Alaune, Z., Lazauskiene, A., Talaikyta, Z. Liet. Tsr. Mokslu. Akad. Darb. Ser. B. **2**, 1970, p. 101 (CA **73**, **24**, 125309, 1970).
64. Castiglioni, A., Z. Anal. chem. **156**, 1957, p. 426. (CA **51**, **22**, 17610, 1957).
65. Epstein, D. Pollut. Atmos. **8**, nr. 31, 1966, p. 273, (CA **67**, **20**, 93757, 1967).

Vasilica Croitoru și Ligia Iarca

Determinarea constantelor de ionizare ale indicatorilor galben–metanil și crisoidină prin metoda spectrofotometrică utilizînd procedee grafice

Lucrarea prezentată propune determinarea constantelor de aciditate (respectiv de bazicitate) a doi indicatori de *p*H (galben-metanil și crisoidină), prin două procedee grafice, ce utilizează pentru acestea date spectrofotometrice.

Determinarea constantelor de aciditate și de bazicitate prin metode spectrofotometrice apare în literatură pentru prima dată în anul 1954, cînd E i s t e r t și colaboratorii [1] au calculat *p*K-urile mai multor β-dicetone, dintre care au publicat valorile *p*K-urilor pentru trei dicetone: acetilciclohexanonă, benzoilcamfor și benzoilmetan.

L a l o i și R u m p f [2] au folosit procedee grafice pentru determinarea *p*K-urilor acetil-acetonei și izobutilacetonei, din date spectrofotometrice.

M a r o n i și C a l m o n [3] au determinat grafic *p*H-ul unor β-dicetone într-o serie de soluții-tampon, utilizînd absorbțiile optice la diverse lungimi de undă, temperatura și concentrația fiind menținute constante.

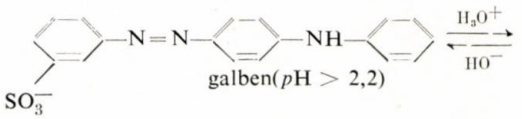
Au fost determinate constantele de ionizare ale unor indicatori de *p*H din clasa sulfoftaleinei, utilizîndu-se metoda spectrofotometrică [4].

Y o b o u B o k r a și L u c a [5] folosesc metoda directă și metoda dreptelor concurente ale lui M a r o n i și C a l m o n pentru verificarea rezultatelor obținute la determinarea constantelor de aciditate ale acidului 1-(1-hidroxi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sulfonic prin metoda Colleter.

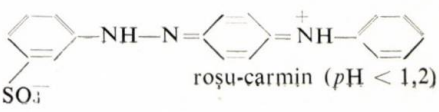
Aplicînd metoda directă și metoda dreptelor concurente, inițiate de M a r o n i și C a l m o n [3], C r o i t o r u și B o b u l e s c u [6] au determinat constantele de aciditate ale indicatorilor roșu de metil și metil-oranj.

În această lucrare se utilizează procedeele grafice (metoda directă și metoda dreptelor concurente) la determinarea constantelor de aciditate, respectiv de bazicitate, ale indicatorilor galben-metanil și crisoidină.

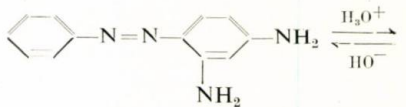
În funcție de *p*H-ul soluției, indicatorii galben-metanil și crisoidină prezintă două forme, conform echilibrelor:



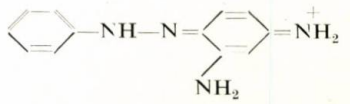
galben ($pH > 2,2$)



roșu-carmin ($pH < 1,2$)



galben ($pH > 7,0$)



portocaliu-roșcat ($pH < 4,0$)

Conform echilibrelor acido-bazice existente în soluții apoase, în cazul acestor doi indicatori există:

$$H\ Ind^+ + H_2O \rightleftarrows Ind + H_3O^+ \quad (1)$$

$$Ind + H_2O \rightleftarrows H\ Ind^+ + HO^- \quad (2)$$

Constantele de aciditate și, respectiv, de bazicitate se vor calcula după expresiile:

$$K_a = \frac{[Ind]\ [H_3O]^+}{[H\ Ind^+]} \quad (3)$$

$$K_b = \frac{[H\ Ind^+]\ [HO^-]}{[Ind]} \quad (4)$$

Înmulțind cele două constante, produsul lor este egal cu constanta de autoprotoliză a apei, după relația:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (5)$$

sau:

$$pK_a + pK_b = 14 \quad (6)$$

În continuare se vor deduce relațiile necesare (folosind datele spectrofotometrice) pentru determinarea constantei de aciditate. Cunoscînd valoarea acestei constante, din relația (5) se poate calcula foarte simplu și constanta de bazicitate.

Dacă se logaritmează relația (3), se obține:

$$pK_a = pH - \lg \frac{[Ind]}{[H\ Ind^+]} \quad (7)$$

Notînd cu „u" raportul $[Ind]/[HInd^+]$ și neținînd seamă de coeficienții de activitate (soluțiile fiind foarte diluate), rezultă:

$$pK_a = pH - \lg u \quad (8)$$

Din măsurători spectrofotometrice se află poziția și intensitățile maximelor de absorbție optică ale

celor două forme ale indicatorului, deci și raportul „u", care se poate scrie:

$$u = \frac{[\text{Ind}]}{[\text{H Ind}^+]} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon_B - \varepsilon} \qquad (9)$$

în care:

ε este coeficientul molar de absorbție optică al amestecului ($HInd^+ + Ind$) în mediu de pH corespunzător intervalului de viraj:

ε_A — coeficientul molar de absorbție optică al formei $H\ Ind^+$ (în mediu acid);

ε_B — coeficientul molar de absorbție optică al formei Ind (în mediu bazic).

Măsurarea experimentală a pK_a-ului revine în principal determinării raportului „u", adică al coeficienților ε, ε_A și ε_B.

METODA DIRECTĂ

Conform ecuației (8), reprezentînd lg u în funcție de pH, se obține o dreaptă care permite să se citească direct, la punctul său de intersecție cu axa absciselor, valoarea pK-ului. Pentru o mai mare precizie s-a lucrat la mai multe lungimi de undă, obținîndu-se mai multe drepte ce se intersectează în același punct pe axa absciselor, punct ce dă valoarea pK-ului.

METODA DREPTELOR CONCURENTE

Constanta de aciditate se poate exprima în funcție de coeficienții molari de absorbție optică după relația:

$$K_a = [H_3O^+]\,\frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon_B - \varepsilon} \qquad (10)$$

Printr-o prelucrare matematică a relației (10) se obține o nouă formă:

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_A} = \frac{1}{\varepsilon_B - \varepsilon_A} + \frac{1}{K_a(\varepsilon_B - \varepsilon_A)} \cdot [H_3O^+] \qquad (11)$$

ce reprezintă o dreaptă cu panta $1/K_a(\varepsilon_B - \varepsilon_A)$ și ordonata la origine $1/(\varepsilon_B - \varepsilon_A)$, care taie axa absciselor în punctul de coordonate ($-K_a$, O), dacă se lucrează la o singură lungime de undă. Lucrînd la mai multe lungimi de undă, se obține un fascicul de drepte concurente în punctul respectiv.

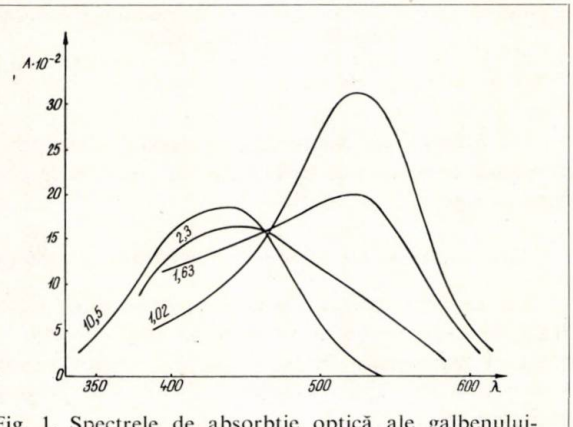


Fig. 1. Spectrele de absorbție optică ale galbenului-metanil la diferite valori pH.

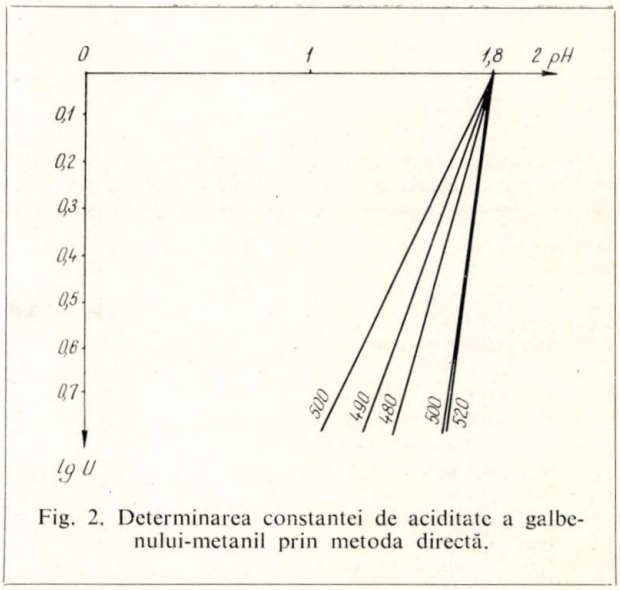


Fig. 2. Determinarea constantei de aciditate a galbenului-metanil prin metoda directă.

Utilizînd rezultatele măsurătorilor în mediu bazic se rearanjează expresia (10) sub forma:

$$\frac{1}{\varepsilon_B - \varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_B - \varepsilon_A} + \frac{K_a}{\varepsilon_B - \varepsilon_A} \cdot \frac{1}{[H_3O^+]} \qquad (12)$$

Reprezentînd $1/(\varepsilon_B - \varepsilon)$ față de $1/[H_3O^+]$ pentru diverse lungimi de undă, se obține tot un fascicul de drepte, care de data aceasta se întîlnesc în punctul de coordonate ($-1/K$,O).

Partea experimentală

Aparatura

Măsurătorile de absorbție optică au fost efectuate la un spectrofotometru Beckman, model D.B., iar determinările de pH la un pH-metru M.V. 11 Clamann &Grahnert.

Stabilirea condițiilor de lucru

Determinările au fost efectuate la temperatura camerei, lucrîndu-se cu o concentrație constantă în indicator (cea mai potrivită pentru a se situa în limitele unei bune precizii a măsurării absorbției optice).

Obținerea diferitelor pH-uri necesare pentru efectuarea măsurătorilor s-a realizat cu soluții de acid clorhidric și de hidroxid de sodiu.

Determinarea constantei de aciditate a galbenului-metanil

S-a preparat o soluție apoasă de galben-metanil de concentrație 1.10^{-3} M, din care s-au pregătit probele pentru măsurătorile optice. S-a luat cu o microbiuretă cîte 1 cm³ soluție galben-metanil 10^{-3} M în baloane cotate de 50 cm³. S-au adăugat volume diferite din soluții 2 M de acid clorhidric și de hidroxid de sodiu (pentru a se obține pH-urile de lucru) și s-a completat la semn cu apă distilată.

Trasînd curbele de absorbție optică între 340 și 700 nm, la diferite valori de pH cuprinse între 1 și 11 (fig. 1), s-a găsit un punct izosbestic, situat la lungimea de undă egală cu 465 nm, ceea ce demonstrează existența a două culori diferite, corespunzătoare celor două domenii de pH din afara intervalului de viraj.

În graficul din figura 2 și în tabela 1 sînt prezentate rezultatele obținute la folosirea metodei directe pentru determinarea constantei de aciditate a galbenului-metanil.

Tabela 1

CALCULAREA CONSTANTELOR DE ACIDITATE ȘI DE BAZICITATE ALE GALBENULUI-METANIL PRIN METODA DIRECTĂ

*p*H	λ, nm	*u*	lg u	pK_a obținut grafic	K_a	K_b
1,6	480	0,416	—0,38			
1,8	480	0,900	—0,05			
1,6	490	0,500	—0,30			
1,8	490	0,880	—0,055			
1,6	500	0,194	—0,71	1,81	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$6,45 \cdot 10^{-13}$
1,8	500	0,950	—0,02			
1,6	520	0,200	—0,70			
1,8	520	1,000	0,00			
1,6	540	0,620	—0,21			
1,8	540	1,000	0,00			

Tabela 2

ABSORBȚIA OPTICĂ (A) LA DIVERSE VALORI ALE *p*H, PENTRU DIFERITE LUNGIMI DE UNDĂ

λ nm	A			
	*p*H = 1,02	*p*H = 1,60	*p*H = 1,80	*p*H = 10,50
370	0,040	0,080	0,078	0,085
380	0,050	0,100	0,080	0,110
390	0,060	0,115	0,110	0,135
400	0,065	0,125	0,125	0,160
410	0,070	0,135	0,130	0,170
420	0,080	0,140	0,130	0,180
430	0,090	0,150	0,135	0,185
440	0,100	0,160	0,145	0,185
450	0,120	0,170	0,150	0,180
460	0,140	0,180	0,155	0,165
470	0,170	0,190	0,160	0,140
480	0,200	0,205	0,160	0,115
490	0,235	0,220	0,165	0,085
500	0,270	0,235	0,165	0,055
510	0,300	0,250	0,165	0,035
520	0,310	0,255	0,160	0,020
530	0,310	0,250	0,155	0,010
540	0,300	0,245	0,150	0,000
550	0,265	0,215	0,130	0,000
560	0,220	0,180	0,100	0,000
570	0,160	0,140	0,075	0,000

Tabela 3

CALCULAREA CONSTANTELOR DE ACIDITATE ȘI DE BAZICITATE ALE GALBENULUI-METANIL PRIN METODA DREPTELOR CONCURENTE

λ, nm	$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_A} \cdot 10^{-4}$	*p*H	$[H_3O^+] \cdot 10^{-2}$	K_a	K_b
480	—4,00	1,60	3,0		
	—2,50	1,80	1,5		
490	—2,00	1,60	3,0	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$8,70 \cdot 10^{-13}$
	—1,47	1,80	1,5		
540	—0,87	1,60	3,0		
	—0,66	1,80	1,5		

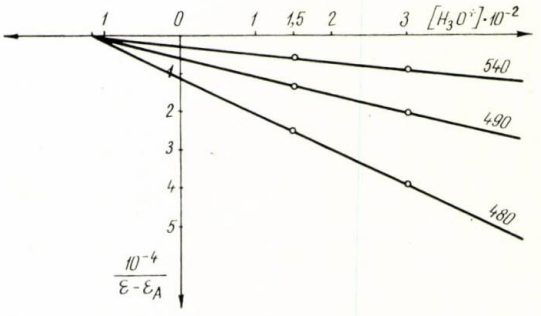


Fig. 3. Determinarea constantei de aciditate a galbenului-metanil prin metoda dreptelor concurente.

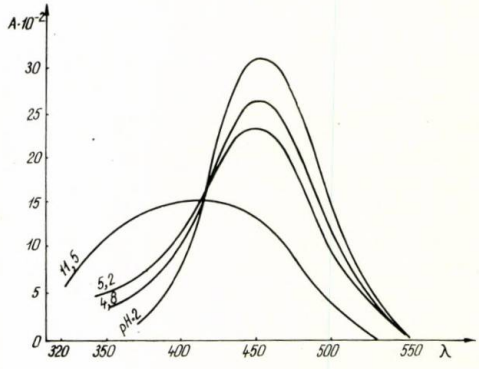


Fig. 4. Spectrele de absorbție optică ale crisoidinei la diferite *p*H-uri.

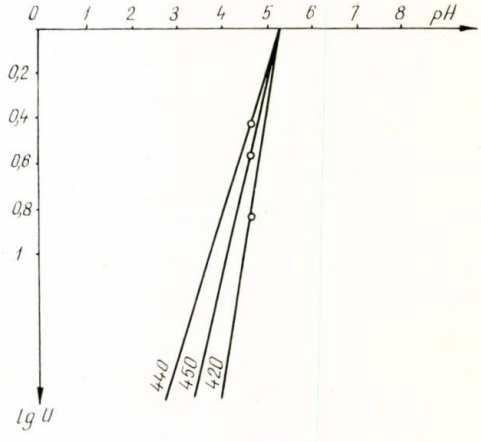


Fig. 5. Determinarea constantei de aciditate a crisoidinei prin metoda directă.

S-a utilizat, de asemenea, în același scop, metoda dreptelor concurente, care a dus la rezultatele ce sînt date în figura 3 și tabelele 2 și 3.

Determinarea constantei de aciditate a crisoidinei

S-a utilizat soluția apoasă de crisoidină 10^{-3} M, din care s-au preparat probele în mod identic ca și în cazul galbenului-metanil. Curbele, absorbție optică — lungime de undă, la diferite *p*H-uri sînt prezentate în figura 4.

Se obține, de asemenea, un punct de absorbție optică egală (punct izosbestic) la λ = 412 nm.

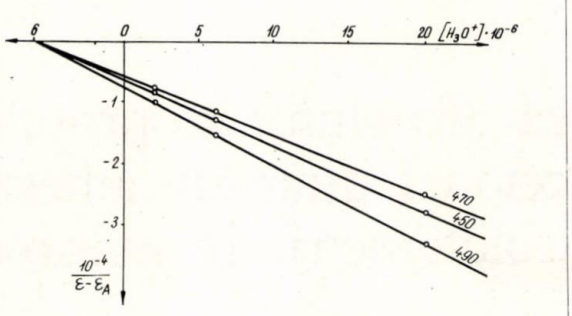


Fig. 6. Determinarea constantei de aciditate a crisoidinei prin metoda dreptelor concurente.

Tabela 4

CALCULAREA CONSTANTELOR DE ACIDITATE ŞI DE BAZICITATE ALE CRISOIDINEI PRIN METODA DIRECTĂ

*p*H	λ.nm	*u*	lg u	pK_a obţinut grafic	K_a	K_b
4,65	420	0,143	—0,845	5,27	$5,37\cdot10^{-6}$	$1,86\cdot10^{-9}$
5,20		1,000	0,000			
4,65	440	0,380	—0,420			
5,20		0,706	—0,150			
4,65	450	0,266	—0,570			
5,20		0,780	—0,100			

Tabela 5

ABSORBŢIA OPTICĂ (A) LA DIVERSE VALORI *p*H, PENTRU DIFERITE LUNGIMI DE UNDĂ

λ, nm	A				
	*p*H = 2,00	*p*H = 4,65	*p*H = 5,20	*p*H = 5,70	*p*H = 11,50
380	0,030	0,060	0,080	0,095	0,140
390	0,050	0,080	0,100	0,105	0,150
400	0,095	0,100	0,120	0,125	0,152
410	0,140	0,140	0,150	0,140	0,152
420	0,190	0,185	0,170	0,150	0,150
430	0,250	0,220	0,200	0,170	0,150
440	0,290	0,250	0,230	0,180	0,145
450	0,310	0,275	0,235	0,185	0,140
460	0,310	0,270	0,230	0,175	0,125
470	0,290	0,250	0,210	0,150	0,105
480	0,250	0,200	0,175	0,125	0,080
490	0,200	0,170	0,135	0,100	0,060
500	0,150	0,130	0,100	0,070	0,040
510	0,110	0,090	0,075	0,050	0,025

Utilizînd metoda grafică directă, în care se reprezintă lg *u* în funcţie de *p*H, s-au obţinut rezultatele prezentate în figura 5 şi tabela 4.

Metoda dreptelor concurente aplicate pentru aflarea constantelor de aciditate şi bazicitate ale indicatorului crisoidină a permis, de asemenea, determinarea acestor constante. Rezultatele investigărilor făcute sînt reprezentate în figura 6 şi tabelele 5 şi 6.

Tabela 6

CALCULAREA CONSTANTELOR DE ACIDITATE ŞI DE BAZICITATE ALE CRISOIDINEI PRIN METODA DREPTELOR CONCURENTE

λ, nm	$\frac{1}{\varepsilon-\varepsilon_A}\cdot10^{-1}$	*p*H	$[H_3O^+]\cdot10^{-6}$	*Ka*	*Kb*
450	—2,80	4,65	20,0	$6\cdot10^{-6}$	$1,66\cdot10^{-9}$
	—1,33	5,20	6,0		
	—0,80	5,70	2,0		
470	—2,50	4,65	20,0		
	—1,25	5,20	6,0		
	—0,77	5,70	2,0		
490	—3,30	4,65	20,0		
	—1,54	5,20	6,0		
	—1,00	5,70	2,0		

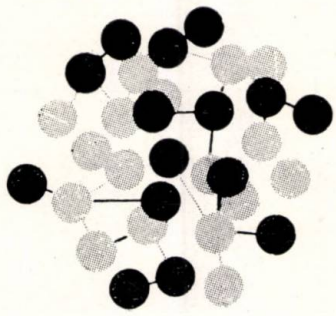
Concluzii

Prin utilizarea spectrofotometriei ca metodă de lucru s-au determinat constantele de aciditate şi, respectiv, de bazicitate ale indicatorilor acido-bazici; galben-metanil şi crisoidină.

În acest scop au fost folosite două procedee grafice (metoda directă şi metoda dreptelor concurente), care au condus la valori de acelaşi ordin de mărime.

Bibliografie

1. Eistert, B., Merkel, E. şi Reiss, W. Ber. **87**, 1954, p. 1913.
2. Laloi, M. şi Rumpf, P. Bull. Soc. Chim., 1961, p. 1645.
3. Maroni, P. şi Calmon, J. P. Bull. Soc. Chim., 1962, p. 219.
4. Popa, Gr., Luca, C. şi Iosif, E. Omagiu acad. prof. Raiuca Ripan, 1966, p. 457.
5. Bokra, Y. şi Luca, C. Chimie Analitică, **1**, 1971, p. 44.
6. Croitoru, V. şi Bobulescu, G. Lucrare dată spre publicare la Anal. Univ. Bucureşti.



Ileana Panovici şi C. Manoliu

Determinarea alcoolului izopropilic, a eterului izopropilic şi a acetonei dintr-un amestec în prezenţa apei prin spectrofotometrie în infraroşu

Printre metodele de caracterizare a catalizatorilor pe bază de alumină se află şi încercările ce se fac cu alcool izopropilic, urmărind modul în care au loc reacţiile de deshidratare şi dehidrogenare. Pe baza produşilor de reacţie care se obţin se pot trage concluzii privind activitatea aluminei cercetate. Prin deshidratarea alcoolului izopropilic se obţine propilenă şi apă, dar simultan are loc şi o reacţie de dehidrogenare care duce la formarea de acetonă şi hidrogen.

Deoarece ambele reacţii au loc în prezenţa unui catalizator, este posibil să se obţină şi eter izopropilic şi apă, în funcţie de caracterul acestuia [1].

Astfel în final se obţin două faze, una gazoasă, formată din propilenă şi hidrogen, şi una lichidă, formată din apă în care se găseşte acetona, desigur alcool izopropilic nereacţionat şi posibil chiar eter izopropilic. De aici apare necesitatea evidentă de a cunoaşte concentraţiile produşilor de reacţie, adică a alcoolului izopropilic, a eterului izopropilic, a acetonei în prezenţa cantităţilor mari de apă.

S-a ales în acest scop metoda spectrofotometrică în I.R,. care permite determinarea lor simultană, după îndepărtarea apei.

Îndepărtarea apei este necesară atît datorită faptului că se lucrează în cuve cu ferestre de NaCl, cît şi datorită faptului că apa are o absorbţie foarte puternică în I.R., împiedecînd astfel determinarea celorlalţi produşi prezenţi şi mai ales a alcoolului izopropilic [2, 3].

Deoarece pentru analiza spectrofotometrică în I.R. sînt necesare cantităţi foarte mici de probă, îndepărtarea apei se poate face cususbstanţe deshidratante, ceea ce simplifică deosebit de mult această operaţie.

Pentru alegerea benzilor de absorbţie caracteristice fiecăruia dintre cei trei produşi, s-au înregistrat spectrele lor pe întreg domeniu (fig. 1, 2, 3).

Au fost alese următoarele benzi de absorbţie: pentru alcool izopropilic 950 cm^{-1} (vibraţie de legănare în plan a grupei $—CH_3$), pentru eter izopropilic 1 015 cm^{-1} (vibraţie de legănare în plan a grupei $—CH_3$) şi pentru acetonă 1 720 cm^{-1} (vibraţia $\gamma C = O$) [4].

În figurile 1, 2, şi 3 sînt redate spectrogramele pentru alcool izopropilic, eter izopropilic şi acetonă, înregistrate cu aparatura şi în condiţiile de lucru arătate ulterior.

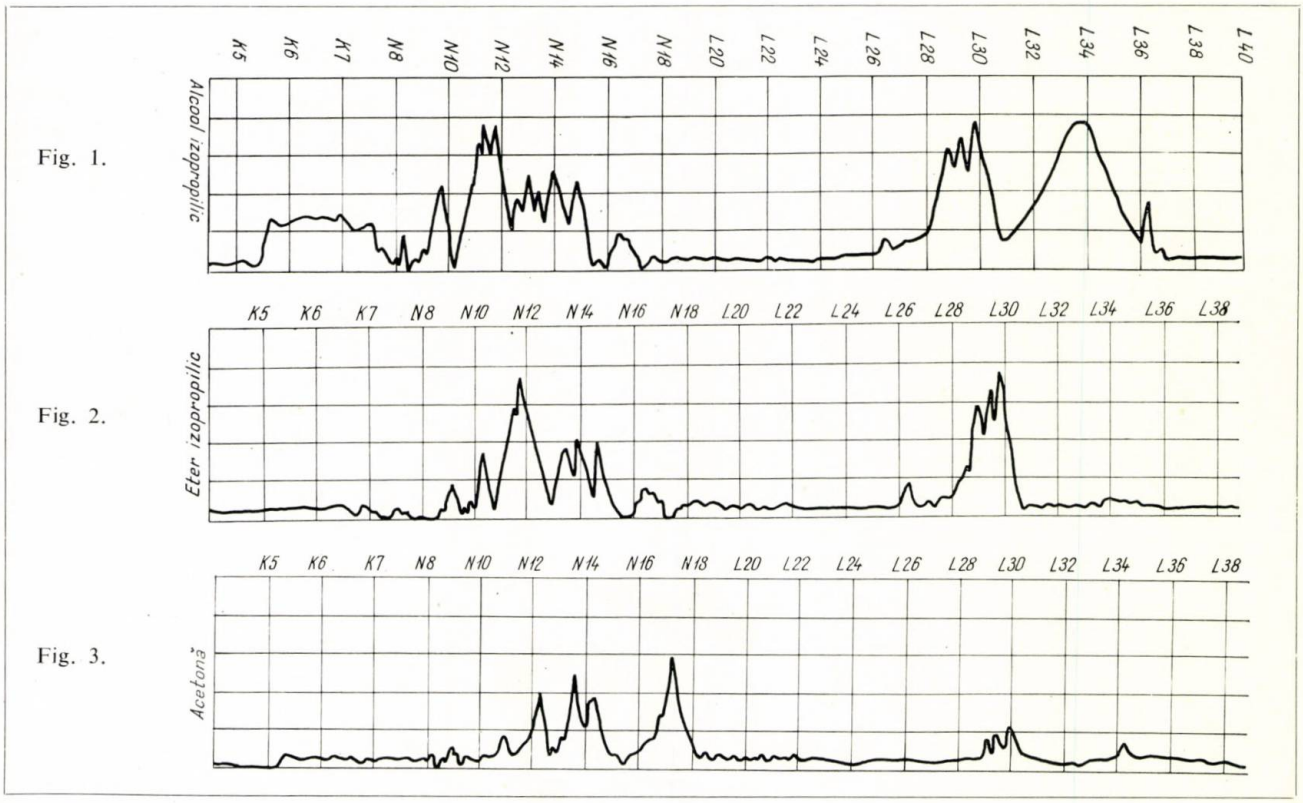


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Ca aparatură s-a folosit spectrofotometrul în I.R., Carl-Zeiss Jena, cu dublu fascicul, domeniul de înregistrare 400—5 000 cm^{-1}, cuve fixe cu ferestre de NaCl, grosime de strat de 0,1 mm.

Condiții de înregistrare

— domeniul de înregistrare folosit 900—1 100; 1 650—1 800 cm^{-1}.
— prisma Na Cl
— programul de fantă 4
— viteza de înregistrare, cm^{-1}/min 32
— timpul de înregistrare, s 32
— intervalul de înregistrare, mm/cm^{-1} 32
— amplificarea 6
— lățimea de bandă 2
— fără întîrzietor
— solventul — tetraclorură de carbon
— compensarea — cuvă umplută cu solvent.

Calibrarea aparatului

S-au preparat o serie de etaloane din fiecare component, folosind produși cu o înaltă puritate, peste 99,5%; etaloanele au fost preparate gravimetric în tetraclorură de carbon, iar concentrațiile au fost alese în funcție de cerințele probelor.

S-au înregistrat în condițiile anterior arătate.

a. Pentru alcool izopropilic s-au cîntărit zece etaloane în tetraclorură de carbon, avînd concentrațiile cuprinse între 0,4 și 1,5 g%. Folosindu-se metoda liniei de zero s-au aflat absorbanțele corespunzătoare la 950 cm^{-1}; perechile de valori sînt reprezentate grafic în figura 4. În tabela 1 sînt redate calculele efectuate astfel ca prin metoda celor mai mici pătrate [5] să se afle funcția practică de determinare (1), apoi abaterea medie pătratică și ecuațiile celor două drepte ce definesc banda de dispersie (2) și (3).

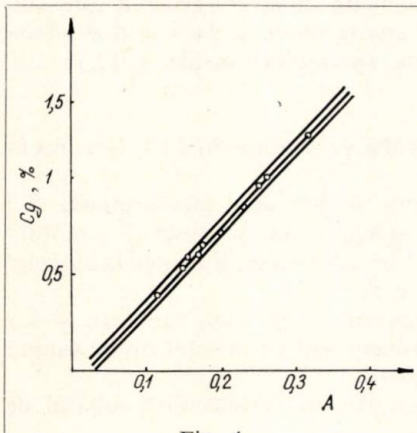


Fig. 4.

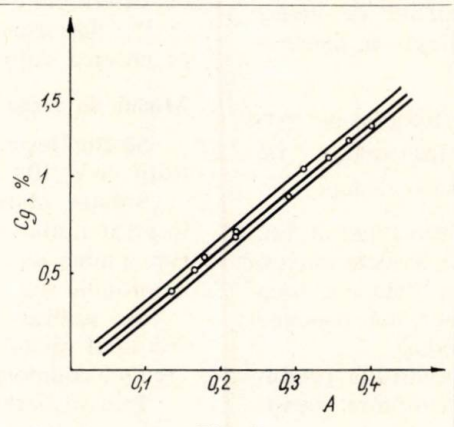


Fig. 5.

$$\bar{C}_i = -0{,}06920 + 4{,}08750\ \bar{A}_i \quad \text{g. alcool izopropilic/100 g soluție} \qquad (1)$$

$$\bar{C}_i' = -0{,}03069 + 4{,}08750\ \bar{A}_i \qquad (2)$$

$$\bar{C}_i'' = -0{,}10771 + 4{,}08750\ \bar{A}_i \qquad (3)$$

Tabela 1

Nr. crt.	Conc. g% (y)	Absorbanța (x)	CALCULE	
1	0,403	0,115	$\Sigma x = 2{,}01120$	$s = 0{,}0167$
2	0,542	0,1502	$\Sigma y = 7{,}52900$	$t_{99{,}5\%,k=8} = 2{,}306$
3	0,588	0,155	$\Sigma xy = 1{,}65091$	
4	0,604	0,168		$txs = 0{,}03851$
5	0,655	0,1747	$\Sigma x^2 = 0{,}43793$	
6	0,711	0,1947	$[\Sigma x]^2 = 4{,}04492$	
7	0,844	0,2306		$A_0^1 = -0{,}03069$
8	0,957	0,248	$A_0 = -0{,}06920$	
9	1,002	0,260		$A_0'' = -0{,}10771$
10	1,223	0,315	$A_1 = 4{,}08750$	

Tabela 2

Nr. crt.	Conc. g % (y)	Absorbanța (x)	CALCULE	
1	0,415	0,1358	$\Sigma x = 2{,}63320$	$s = 0{,}0218$
2	0,522	0,1659	$\Sigma y = 8{,}47500$	$t_{99{,}5\%;k=8} = 2{,}306$
3	0,593	0,1803	$\Sigma xy = 2{,}47991$	
4	0,694	0,2206		$txs = 0{,}05027$
5	0,715	0,2206	$\Sigma x^2 = 0{,}76868$	
6	0,899	0,288	$[\Sigma x]^2 = 6{,}93374$	
7	1,044	0,310		$A_0' = +0{,}02965$
8	1,112	0,342	$A_0 = -0{,}02062$	
9	1,200	0,370		$A_0'' = -0{,}07089$
10	1,281	0,400	$A_1 = 3{,}29685$	

b. Pentru eter izopropilic s-au preparat zece etaloane în CCl_4, cu concentrația cuprinsă între 0,4 și 1,3 g%. Absorbanțele au fost măsurate la 1 015 cm^{-1}. Valorile obținute se reprezintă grafic (fig. 5), apoi se calculează funcția practică de determinare (4) și ecuațiile celor două drepte ce definesc banda de dispersie (5) și (6).

$$\overline{C}_i = -0{,}02062 + 3{,}29685\ \overline{A}_i \text{ g eter izopropilic/100 g soluție} \quad (4)$$

$$\overline{C}'_i = +0{,}02956 + 3{,}29685\ \overline{A}_i \text{ „ „ „ „} \quad (5)$$

$$\overline{C}''_i = -0{,}07089 + 3{,}29685\ \overline{A}_i \text{ „ „ „ „} \quad (6)$$

c. Pentru acetonă, cele zece etaloane au avut concentrațiile cuprinse între 0,2 și 0,6 g%. Absorbanțele au fost măsurate la 1 720 cm^{-1}. Valorile sînt reprezentate în figura 6, iar în tabela 3 sînt reprezentate calculele pentru aflarea funcției practice de determinare (7) și a ecuației celor două drepte ce definesc banda de dispersie (8) și (9).

$$\overline{C}_i = -0{,}05867 + 1{,}64037\ \overline{A}_i \text{ g acetonă/100 g soluție} \quad (7)$$

$$\overline{C}'_i = -0{,}04368 + 1{,}64037\ \overline{A}_i \text{ g acetonă/100 g soluție} \quad (8)$$

$$\overline{C}''_i = -0{,}07366 + 1{,}64037\ \overline{A}_i \text{ g acetonă/100 g soluție} \quad (9)$$

După această primă etapă în calibrarea aparatului, în care s-au calculat funcțiile practice de determinare pentru cei trei produși (1), (4), (7), va urma o a doua etapă care constă în prepararea unor noi etaloane în care sînt prezenți toți cei trei produși.

În acest scop se va modifica concentrația produsului pentru care s-a trasat curba de calibrare, menținîndu-se constante concentrațiile celorlalți doi produși. Din datele prezentate în tabela 4, se poate observa că nu există abateri de la funcțiile practice

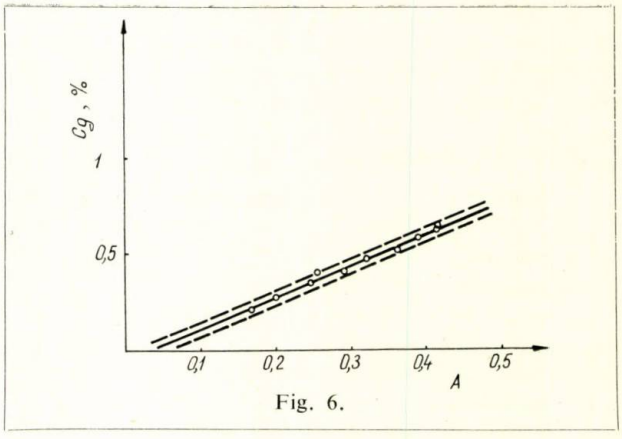


Fig. 6.

de determinare calculate anterior (eroarea este sub ± 3%, deci este o eroare minimă, dacă se ține seama că eroarea datorată aparatului este de ± 1%).

Modul de lucru

Se cîntărește proba de analizat în CCl_4 în concentrații de ~ 10%.

Soluția obținută trebuie apoi deshidratată. S-a încercat inițial cu silicagel, dar se observă o modificare a intensităților benzilor alese, și anume la alcoolul izopropilic (fig. 7 și 8).

S-a utilizat apoi sulfat de sodiu anhidru și s-a constatat că nu influențează cu absolut nimic asupra vreunui component.

Prin urmare s-a ales ca deshidratant sulfatul de sodiu anhidru.

Deci soluției de probă în tetraclorură de carbon i se adaugă Na_2SO_4 anhidru, se agită, se lasă să se

Tabela 3

Nr. crt.	Conc. g %, (*y*)	Absorbanța, (*x*)	CALCULE
1	0,212	0,1659	$\Sigma x = 3{,}07900$ $\quad s = 0{,}0065$
2	0,273	0,201	$\Sigma y = 4{,}46400$ $\quad t_{99,5\%,k=8} = 2{,}306$
3	0,344	0,2448	$\Sigma xy = 1{,}48876$
4	0,398	0,2572	
5	0,411	0,2904	$\Sigma x^2 = 1{,}01770$ $\quad sxt = 0{,}01499$
6	0,472	0,3206	$[\Sigma x]^2 = 9{,}48024$
7	0,521	0,360	$A'_0 = -0{,}04368$
8	0,584	0,3906	$A_0 = -0{,}05867$ $\quad A''_0 = -0{,}07366$
9	0,616	0,4145	$A_1 = 1{,}64037$
10	0,633	0,416	

Tabela 4

Alcool izopropilic			Eter izopropilic			Acetonă		
cîntărit	găsit	eroare, %	cîntărit	găsit	eroare, %	cîntărit	găsit	eroare, %
0,522	0,528	1,15	0,421	0,428	1,66	0,402	0,408	1,49
0,630	0,622	1,27	0,499	0,488	2,20	0,335	0,341	1,79
0,600	0,612	2,00	0,613	0,621	1,30	0,280	0,276	1,43
0,873	0,894	2,40	0,689	0,702	1,88	0,253	0,260	2,76
1,114	1,101	1,16	0,932	0,914	1,93	0,600	0,609	1,50
1,244	1,258	1,12	1,191	1,162	2,43	0,637	0,623	1,25
Eter izopropilic 0,5 g % Acetonă 0,3 g %			Alcoolizopropilic 0,5 g % Acetonă 0,3 g %			Alcool izopropilic 0,5g% Eterizopropilic 0,5g%		

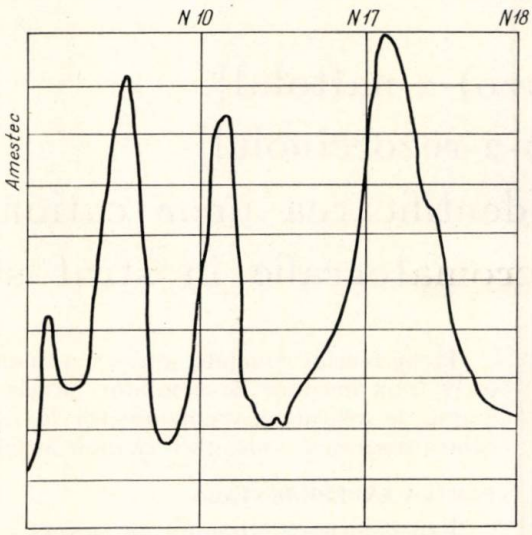


Fig. 7.

Fig. 8.

Tabela 5

Amestec cîntărit, g %			Amestec găsit, g%			Eroarea, %		
alcool	eter	acetonă	alcool	eter	acetonă	alcool	eter	acetonă
0,425	0,255	0,425	0,435	0,263	0,431	2,35	3,13	1,41
0,500	0,300	0,500	0,506	0,291	0,509	1,20	3,00	1,80
0,387	0,232	0,387	0,376	0,237	0,398	2,84	2,15	2,84
0,690	0,414	0,690	0,698	0,408	0,680	1,16	1,45	1,45
0,770	0,462	0,770	0,751	0,469	0,784	2,47	1,51	1,82
0,824	0,618	0,412	0,842	0,603	0,401	2,18	2,42	2,67
0,737	0,553	0,368	0,752	0,541	0,376	2,03	2,17	2,17
0,700	0,525	0,350	0,709	0,535	0,341	1,28	1,90	2,57
1,072	0,804	0,536	1,091	0,816	0,542	1,77	1,49	1,12
1,232	0,924	0,616	1,251	0,902	0,625	1,54	2,38	1,46
0,600	0,480	0,720	0,608	0,464	0,704	1,33	3,33	2,22
0,555	0,444	0,666	0,566	0,456	0,679	1,98	2,70	1,95
0,510	0,408	0,612	0,500	0,400	0,601	1,96	1,96	1,79
0,420	0,336	0,502	0,431	0,346	0,520	2,62	2,97	3,58
0,355	0,284	0,426	0,364	2,294	0,439	2,53	3,52	3,05
0,288	0,205	0,263	0,296	0,200	0,270	2,77	2,44	2,66
0,329	0,234	0,300	0,319	0,240	0,309	3,03	2,56	3,00
0,380	0,271	0,346	0,391	0,262	0,335	2,89	3,32	3,18
0,464	0,330	0,422	0,475	0,338	0,411	2,37	2,42	2,60
0,649	0,460	0,590	0,631	0,452	0,598	2,77	1,74	1,35

decanteze şi apoi se introduce în cuva de măsurare. Se înregistrează în condiţiile deja arătate, avînd în compensare cuva cu CCl_4. Se măsoară, folosind metoda liniei de zero, absorbanţele la 950 cm^{-1}, 1 015 cm^{-1} şi 1 720 cm^{-1}; apoi din funcţiile practice de determinare (1), (4), (7) se calculează concentraţia fiecărui produs. Se raportează la sută grame probă.

Rezultate şi discuţii

S-au preparat o serie de amestecuri sintetice din alcool izopropilic, eter izopropilic, acetonă şi apă; rezultatele obţinute sînt redate în tabela 5.

Se observă că eroarea nu depăşeşte $\pm$ 3,5%, deci se încadrează în limitele erorilor admisibile.

Concluzii

Se poate afirma că s-a elaborat o metodă spectrofotometrică în I.R. care permite dozarea simultană a unui amestec de alcool izopropilic, eter izopropilic şi acetonă în apă, îndepărtarea apei făcîndu-se prin deshidratare cu Na_2SO_4 anhidru.

De asemenea s-a dovedit că nu există în condiţiile de lucru alese, vreo influenţă jenantă între componenţi, ceea ce uşurează foarte mult calibrarea aparatului şi calcularea rezultatelor analitice, fiind posibilă determinarea celor trei componenţi printr-o singură înregistrare, încît toate operaţiile pentru analizarea unei probe nu depăşesc o oră de lucru.

Bibliografie

1. Nenițescu, C. D. Chimie organică, vol. I, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966, p. 241, 434–435.
2. Avram, M. şi Mateescu, Gh. D. Spectroscopia în infraroşu — aplicaţii în chimia organică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 315–316.
3. Bellamy, J. The Infra Red Spectra of Complex Molecules, Methuen & COLTD — London; John Wiley Sones Inc. New York, 1958, p. 95–101.
4. Randall, H. M. Infrared determination of organic structures — D. Van Nostrand Company; Inc. 1959, p. 52–59.
5. Crişan, I. Al. „Statistica analizelor chimice" în Metode fizice de analiză în chimia analitică C.D.I.C.P., Bucureşti 1970, vol. 6, p. 110–200

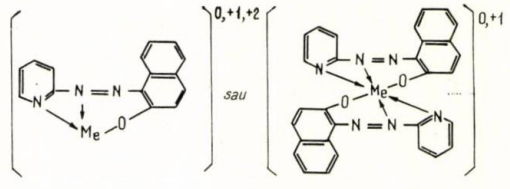
Rodica Tomuş

Utilizarea PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftolul] şi PAR [-1-(2-piridilazo)-2-rezorcinolul] la separarea şi identificarea unor cationi prin cromatografie în strat subţire

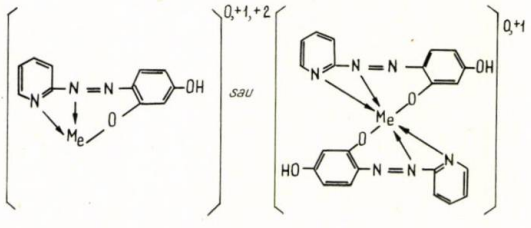
În decursul ultimilor ani, separarea cationilor prin cromatografie în strat subţire a constituit obiectul multor cercetări, ale căror rezultate satisfăcătoare au permis autorilor lor să propună tehnici de dozare directă, din cromatogramă, a mai multor metale [1—6].

Progrese recente au fost obţinute prin practicarea cromatografiei cationilor angajaţi în molecule complexe organometalice [1, 2, 4, 6]. Dintre substanţele organice, PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftolul] şi PAR [1-(2-piridilazo)-2-rezorcinolul] se înscriu în seria reactivilor capabili să formeze cu un mare număr de metale-complecşi coloraţi, a căror stabilitate depinde de *p*H mediului.

Structura acestor complecşi se reprezintă astfel:



pentru complecşii metalici ai PAN şi



pentru complecşii metalici ai PAR, unde *Me* = metal.

Aceşti doi reactivi se diferenţiază prin faptul că complecşii metalici ai PAN sînt insolubili în apă, fiind, însă, solubili în solvenţi organici, în timp ce complecşii metalici ai PAR posedă proprietăţi contrare.

Din literatura de specialitate se cunoaşte că utilizarea acestora ca reactivi în determinări spectrofotometrice, ca indicatori în titrările chelatometrice sau ca reactivi de identificare generali în cromatografie a fost preconizată încă din 1957 [7, 9 —14]. În ceea ce priveşte cromatografia în strat subţire a complecşilor metalici ai PAN, unele indicaţii se găsesc numai în lucrări recente [1, 2], referitoare la separarea şi dozarea Co, Fe, Ni, Cu, Mn din preparate farmaceutice. În ceea ce priveşte utilizarea PAR, ca reactiv de identificare în cromatografia în strat subţire, nu s-a întîlnit nici o indicaţie în literatura de specialitate urmărită.

Pe baza celor enunţate anterior, s-au efectuat cercetări experimentale de laborator, urmărind posibilităţile de aplicare a cromatografiei în strat subţire pentru separarea şi identificarea unor metale în urme.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Experienţele de laborator au cuprins două etape:

A. Urmărirea posibilităţilor de utilizare a PAN ca agent complexant al unor metale, în vederea separării cromatografice a acestora sub formă de complecşi interni;

B. Posibilităţile de utilizare a PAR ca reactiv de identificare în cromatografia unor metale.

În acest studiu autoarea s-a oprit asupra Pb, Cu, Zn Cd care, în condiţiile existenţei unor surse industriale specifice, constituie agenţi de poluare a factorilor de mediu.

Încercările de laborator privind complexarea cu PAN au fost efectuate pe soluţiile apoase ale sărurilor solubile (azotaţi) de Pb, Cu, Zn, Cd.

În prima fază s-a urmărit domeniul de *p*H în care are loc complecsarea totală a metalelor menţionate. Ca agent complecsant s-a utilizat o soluţie metanolică de PAN 0,1%. Pentru reglarea *p*H s-au utilizat numeroase soluţii-tampon, de compoziţie variată, însă rezultatele cele mai bune au fost obţinute folosind amoniacul diluat. S-a constatat că domeniile optime de *p*H sînt: pentru Cu între 7 şi 10, pentru Zn, între 7 şi 8, iar pentru Cd şi Pb între 9 şi 10.

Pentru extracţia complecşilor metalici ai PAN s-a încercat o gamă foarte variată de solvenţi organici, dintre care au fost reţinuţi cloroformul şi benzenul, datorită eficienţei lor net superioare.

A. PAN — ca agent complexant al unor metale

Tehnica de lucru a cuprins:

a) complecsarea; b) separarea şi identificarea.

a. În cazul determinărilor individuale, soluţiei apoase de azotat (în medie, un volum maxim de 25 ml cu un conţinut de 10—20 μg metal) i s-a adăugat 2 ml PAN 0,1%, reglîndu-se apoi *p*H-ul cu amoniac diluat, pînă la valoarea corespunzătoare fiecărui metal în parte. În cazul prezenţei concomitente a celor patru metale, s-a ajustat mai întîi *p*H la 7, iar după îndepărtarea prin extracţie a Cu şi Zn complecsate s-a adăugat o nouă cantitate de PAN, ajustîndu-se apoi *p*H la valori între 9 şi 10, în vederea complecsării Cd şi Pb. Pentru a se obţine o complecsare cantitativă a metalelor, proba a fost lăsată în repaos, la temperatura camerei; Cu, Zn şi Cd au

precipitat în cîteva minute, în timp ce Pb numai în 30 min.

Extracția complecșilor formați s-a realizat prin adăugare de solvent (în proporție de 1:5 față de volumul probei) și agitare puternică timp de cîteva minute, în pîlnia de separare. Extractul cloroformic sau benzenic separat, concentrat sau diluat după caz, a servit apoi ca punct de plecare pentru separarea cromatografică în strat subțire.

b. Pentru cromatografiere s-au utilizat plăci cromatografice cu acetat de celuloză (Camag) și silicagel G (Merck). În determinările efectuate comparativ, silicagelul a dat rezultate mai bune. Plăcile cu silicagel G au fost activate la 105°C timp de 2 ore. Pe placă s-au aplicat cîte 10 μl extract (corespunzător la 1-25 μg probă) cu ajutorul unei microsiringi Hamilton. În continuare, s-a efectuat separarea cromatografică, ascendent, în developantul: cloroform/alcool metilic/2,4-lutidină/dietilamină (15/2/2/1, V/V). La acest developant ne-am oprit după multiple încercări a peste 50 de variante. În aceste condiții s-a obținut separarea metalelor studiate, după cum urmează: Cu, Rf = 0; Pb, Rf = 0,15; Cd, Rf = = 0,4; Zn, Rf = 0,7.

Complecșii metalici ai PAN fiind intens colorați, nu necesită folosirea altor reactivi de identificare. Separarea zonelor de substanțe a putut să fie astfel urmărită, chiar în cursul developării, întrerupîndu-se migrarea, cînd toți cationii au fost clar separați. Culorile acestor complecși metalici variază de la violet pentru Cu, roșu-carmin pentru Zn, pînă la roșu-portocaliu pentru Pb și Cd. Excesul de PAN (care, de altfel, este absolut necesar, reprezentînd una dintre condițiile reușitei unei complecsări cantitative) a fost regăsit sub forma unei zone distincte, în vecinătatea frontului de solvenți.

Aplicînd tehnica descrisă la separarea Pb-Cu-Zn-Cd din soluții de săruri de concentrație cunoscută, diluate progresiv, s-au stabilit limitele de identificare astfel, 1 μg pentru Cu; 5 μg pentru Zn și Cd și 20 μg pentru Pb.

B. PAR — ca reactiv de identificare la separarea cromatografică a cationilor: Pb-Cu-Zn-Cd

Experiențele cu privire la utilizarea PAR ca reactiv de identificare au avut drept scop creșterea sensibilității de identificare a acestor cationi, cunoscut fiind faptul că, în analiza fotometrică a lor, acest reactiv prezintă o sensibilitate mai accentuată comparativ cu PAN [7, 9, 14, 15]. Pentru separare s-au utilizat plăci cromatografice cu acetat de celuloză, activate timp de 2 ore la 105°C, precum și plăci cromatografice cu silicagel G, activate în același mod. Probele au fost aplicate sub formă de soluție apoasă, a unor săruri solubile ale metalelor respective. Dintre amestecurile de dizolvanți încercate pentru separare, ne-am oprit asupra următorului developant; alcool izopropilic/acetat de etil/acid acetic (12/10/3, V/V). Cromatograma uscată (cu ajutorul unui curent de aer cald — fön, timp de 10 min) a fost apoi pulverizată cu o soluție metanolică de PAR 0,1%. Petele intens colorate (de la roșu-violaceu pentru Cu, pînă la roșu-portocaliu pentru Cd) au valori *Rf* apropiate, fiind totuși net separate. În ordinea migrării, valorile *Rf* au fost cuprinse între 0,1 și 0,7, corespunzător seriei: Pb, *Rf* = 0,1; Cd, *Rf* = 0,2; Cu, *Rf* = 0,4 și Zn, *Rf* = 0,55).

Trebuie menționat faptul că, spre deosebire de unele date citate în literatură referitoare la separarea ditizonaților [6], în cazul complecșilor cu PAR — la fel ca și în cazul acelora cu PAN —, petele obținute pe plăci cromatografice cu silicagel G au fost mai clar separate decît cele de pe plăcile cromatografice cu acetat de celuloză, care sînt ușor difuze.

Efectuînd cromatograme cu soluții apoase de concentrație cunoscută (exprimată în micrograme metal/ml) și diluate progresiv, s-au stabilit limitele de identificare a celor patru metale studiate. Cantitățile minime care s-au putut identifica sînt de ordinul zecimilor de microgram.

Ca o completare a cunoștințelor din literatură, unde se evidențiază sensibilitatea mărită a PAR comparativ cu cea a PAN, în analiza fotometrică a metalelor [9, 14, 15], se adaugă observațiile autoarei, care au demonstrat valabilitatea acestei constatări și în cazul aplicării acestor reactivi la identificarea unor metale prin cromatografie în strat subțire. Astfel, în urma separării cromatografice a metalelor studiate și apoi a pulverizării plăcilor cromatografice cu ambii reactivi, în paralel, s-a constatat, de asemenea, că PAR a fost un reactiv mai sensibil decît PAN.

În încheiere, se consideră că metodele propuse sînt interesante prin rapiditatea, specificitatea și sensibilitatea lor; sînt evitate mineralizările necesare în microdozările clasice, interferențele datorate altor metale sau substanțelor colorate deranjatoare. În același timp, datorită polivalenței PAR, reprezentată prin capacitatea acestuia de a forma complecși colorați cu multe metale grele (aproximativ 20) metoda poate fi extinsă și pentru identificarea altor metale separate prin cromatografie în strat subțire.

Bibliografie

1. Floret, G. și Massa, V. M. 2-Naphtol. Travaux de la Société de Pharmacie de Montpellier, **28**, nr. 1, 1968, p. 138—144.
2. Floret, G. și Massa, V. M. Dosage du cobalt, du cuivre, du nickel et du manganese après separation chromatographique de leur complexes avec le 1-(2-Pyridilazo)-2-Naphtol. Travaux de la Société de Pharmacie de Montpellier, **18**, nr. 2, 1968, p. 129—137.
3. Frei, W. R.. A TLC method for the determination of trace metals in cereal. J. Chromatog., **34**, 1968, p. 563—565.
4. Frei, W. R., Ryan, E. D. și Stockton, A. C. The chromatographic properties for transition metal complexes of pyridine-2-aldehyde-2-quinolylhydrazone. Analyt. Chim. Acta, **42**, 1968, p. 59—65.
5. Frodyma, F. M., Zaye, F. D. și Lien, T. V. Cation analysis by TLC and reflectance spectroscopy. Analyt. Chim. Acta, **40**, 1968, p. 451—457.
6. Hranisavljvic-Jakovljevic, M., Pejkovic-Tadic, I. și Miljkovic-Stojanovic, T. Thin-layer chromatography of inorganic ions. III. Separation of some noble metal dithizonates. Mikrochim. Acta, 1965, p. 141—143.
7. Langmyhr, F. J. și Kristiansen, H. Indirect EDTA-titration of aluminium with lead (II) solution and 4-(-2-pyridilazoresorcinol (PAR) as indicator. Analyt. Chim. Acta **20**, nr. 1, 1959, p. 524—527.
8. Lederer, M. Adsorbtion chromatography on cellulose. IX the adsorption chromatography on cellulose of inorganic subsatnces. J. Chromatog., **7**, nr. 3, 1962, p. 366—373.
9. Pollard, H. F., Hanson, P., Geary, J. W. 4-(2-pyridylazo)-resorcinol as a possible analytical reagent for the colorimetric estimation of cobalt, lead and uranium. Analyt. Chim. Acta, **20**, nr. 1, 1959, p. 26—31.
10. Shibata, S. Spectrophotometric determination of indium with 1-(2-pyridilazo)-2-naphtol. Analyt. Chim. Acta, **23**, 1960, p. 434—38.
11. Shibata, S. Spectrophotometric determination of uranium with 1-(2-pyridilazo)-2-naphtol, Analyt. Chim. Acta, **22**, 1969, p. 479—484.
12. Shibata, S. Solvent extraction behavior of some metal-1-(2-pyridilazo)-2-naphtol chelates. Analyt. Chim. Acta, **23**, 1960, p. 367—369.
13. Shibata, S. Solvent extraction and spectrophotometric determination of metals with 1-(-2-pyridilazo)-2-naphtol. Analyt. Chim. Acta, **25**, 1961, p. 348—359.
14. Sommer, L., Hnilickova, V. Spektrophotometrische Bestimmung von Scandium mit 1-(2-pyridiazo)-resorcin. Analyt. Chim. Acta, **27**, nr. 3, 1962, p. 241—247.
15. Wehber, P. Aus dem Laboratorium der Metall-Hütte. Z. Anal. Chem. **158**, nr. 1, 1957, p. 10—14.

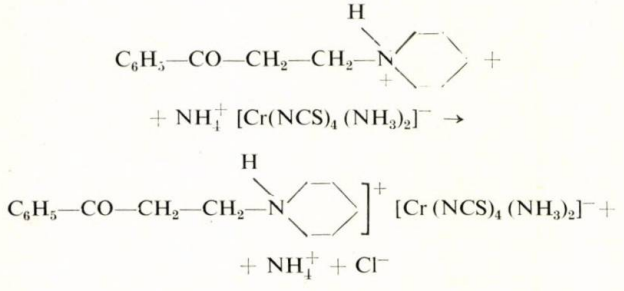
Gr. Teodorescu

Metode de determinare pentru clorhidratul de N-β-benzoiletilpiperidină. Caracteristicile spectrale în vizibil şi în I.R. ale substanţei ca atare şi ale complexului

Clorhidratul de N-β-benzoiletilpiperidină (prescurtat BEP) este o cetonă bazică, rezultată ca produs intermediar în fabricaţia medicamentului Trihexifenidil (Artan, Romparkin etc.) cu acţiune antispastică [1].

Metodele de determinare, redate în lucrarea de faţă, pot fi utile atît ca metode de control analitic în sinteza acestui produs (din acetofenonă, formaldehidă şi piperidină), cît şi ca metode de determinare a purităţii produsului finit.

Ele se bazează pe complexarea poziţiei cuaternare (cationice) a produsului cu reineckatul de amoniu $NH_4^+[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ prescurtat ($Rc^-NH_4^+$), reactiv folosit de noi şi la determinarea altor substanţe [2—12], conform schemei de reacţie:



Metodele pot fi folosite dat fiind faptul că produsul rezultat prin complexare este practic insolubil în apă şi uşor solubil în acetonă.

Principiul complexării cu $Rc^-NH_4^+$ a fost utilizat la determinarea BEP prin metodele: volumetrică, colorimetrică şi spectrală.

1. Metoda volumetrică

Principiul metodei volumetrice. Se dizolvă substanţa în soluţie apoasă de 2% concentraţie de acid sulfuric. Se precipită sub formă de complex cu $Rc^-NH_4^+$ de 3% concentraţie. Precipitatul se filtrează, se spală şi se dizolvă în acetonă.

Soluţia rezultată se tratează cu exces de soluţie de azotat de argint 0,1 n. Precipită reineckatul de argint conform reacţiei: $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^- + Ag^+ \rightarrow$ $\rightarrow Ag\,[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$

După filtrarea şi spălarea acestuia se titrează excesul de azotat de argint cu tiocianat de amoniu 0,1 *n* în prezenţă de alaun de Fe (III) şi amoniu, ca indicator.

Modul de lucru. Se cîntăresc 0,85 g substanţă (cristalină, albă), care se introduce în balon de 250 cm³, cu acid sulfuric 2%, completîndu-se la semn cu acid de aceeaşi concentraţie.

Se iau probe de 5—14 cm³ din soluţia preparată, se diluiază cu 10—20 cm³ apă distilată şi se precipită cu soluţie de $Rc^-NH_4^+$ de 3% concentraţie proaspăt preparată (cu 10 cm³ în plus faţă de volumul luat), prin adăugare treptată sub continuă agitare, pînă cînd soluţia de deasupra precipitatului este intens colorată în roşu violet. Complexul format, practic insolubil în apă, de culoare roz cu o tentă uşor violetă se filtrează pe creuzet G_3, antrenînd precipitatul cu soluţie apoasă 0,1% $Rc^-NH_4^+$ şi spălînd final cu apă distilată rece (4°C) pînă ce soluţia trece incoloră.

Se dizolvă complexul direct pe creuzetul filtrant cu 10—20 cm³ acetonă şi se spală cu 10—15 cm³ apă, prinzînd totul în pahar de 250 cm³. Se diluează cu circa 100 cm³ apă distilată, se adaugă 10 cm³ azotat de argint 0,1 N şi 3—4 picături acid azotic 2 N. Precipită reineckatul de argint care se filtrează, se spală prin decantare, cu apă distilată, prinzîndu-se filtratul şi apele de spălare în flacon de titrare în 750 cm³. Se adaugă 3—4 picături acid azotic 2N şi 0,5—1 cm³ soluţie saturată de alaun de Fe(III) şi de amoniu (circa 40%) şi se titrează excesul de azotat de argint cu soluţie, 0,1 N de tiocianat de amoniu. La 1 cm³ soluţie $AgNO_3$ 0,1 N corespund 0,02535 g clorhidrat de N-β-benzoiletilpiperidină. Rezultatele sînt redate în tabela 1. Faţă de impurităţile care însoţesc BPB-ul analizat, metoda se poate considera selectivă.

Tabela 1

DETERMINAREA CLORHIDRATULUI DE N-β-BENZOILETILPIPERIDINĂ

Nr. crt.	BEP luat în probă	BEP în probă determinat cu $Rc^-NH_4^+$	BEP 100% în BEP tehnic determinat cu $Rc^-NH_4^+$	BEP 100% în BEP tehnic prin combustie*	Eroarea, %
1	0,0170	0,0167	98,41	98,60	—0,19
2	0,0204	0,0202	99,00	98,60	+0,40
3	0,0238	0,0235	98,31	98,60	—0,29
4	0,0272	0,0269	98,89	98,60	+0,29
5	0,0306	0,0301	98,32	98,60	—0,28
6	0,0340	0,0334	98,49	98,60	—0,11
7	0,0374	0,0368	98,39	98,60	—0,21
8	0,0408	0,0403	98,79	98,60	+0,19
9	0,0442	0,0435	98,40	98,60	—0,20
10	0,0476	0,0469	98,50	98,60	—0,10

* Metoda tubului gol (Korşun).

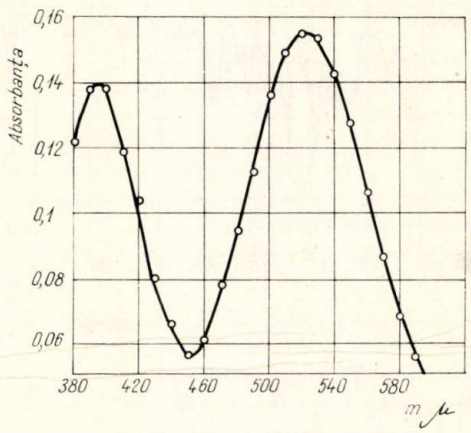


Fig. 1. Diagrama absorbției în vizibil pentru reineckatul de amoniu: $g_1 = 0{,}1\%$; $l = 0{,}5$ cm; solvent = etanol 95%.

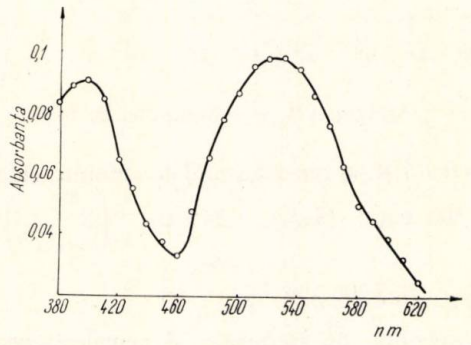


Fig. 2. Diagrama absorbției în vizibil pentru reineckatul de N-β-benzoil — etil-piperidină: $g_1 = 0{,}1\%$; $l = 0{,}5$ cm; solvent = etanol 95 %.

2. Metoda colorimetrică

Principiul metodei colorimetrice. Se complexează BEP cu $Rc^-NH_4^+$ după același procedeu ca în metoda volumetrică, în raportul molar 1:1. Deoarece complexul este solubil în acetonă, formînd soluție colorată în roșu, BEP se poate determina și colorimetric.

Modul de lucru. Înainte de colorimetrarea probelor de analizat se trasează curba-etalon folosind soluție de $Rc^-NH_4^+$ cu titrul de 0,0560 g/cm³. Se iau din această soluție anumite cantități cu microbiureta, în baloane cotate de 100 cm³, se diluează cu 50 cm³ acetonă și se aduc la semn cu apă distilată, în așa fel încît să se obțină soluții cu conținutul de: 0,000280, 0,000560, 0,000840, 0,00112, 0,00168 g.

Tabela 2

REZULTATELE COLORIMETRĂRII REINECKATULUI DE BEP

Nr. crt.	BEP în probă volumetric, g	BEP determinat colorimetric, g	Eroare, %
1	0,000340	0,000332	—2,35
2	0,000425	0,000420	—1,15
3	0,000510	0,000520	+1,96
4	0,000680	0,000672	—1,17
5	0,000850	0,000860	+1,17
6	0,001020	0,001000	—1,96

După omogenizarea soluțiilor se fac citirile la fotocolorimetrul tip Dr. B. Lange, folosind filtre verzi ($\lambda = 533$ nm) și se trasează curba-etalon.

Din soluția de BEP cu titrul de 0,0340 g/cm³ s-au luat probe cu conținut între 0,00340 și 0,01020, s-au precipitat cu $Rc^-NH_4^+$, ca în metoda volumetrică.

Probele s-au filtrat prin creuzete G_3, s-au spălat și s-au dizolvat în acetonă, prinzîndu-se filtratul în baloane cotate de 100 cm³, care s-au adus la semn cu apă distilată. După omogenizare s-au colorimetrat și s-au obținut rezultatele indicate în tabela 2.

3. Studiul spectral

Caracterizarea spectrală în vizibil a reineckatului de BEP. Structura compexului, obținut în modul arătat mai sus din BEP și $Rc^-NH_4^+$, se poate preciza prin determinarea masei moleculare a acestuia cu ajutorul absorbanței A și a absorbtivității K a spectrelor în vizibil.

O caracteristică comună a spectrelor în vizibil, pentru $Rc^-NH_4^+$ și pentru reineckatul de BEP, rezidă în faptul că maximum de absorbție (λ_{max}) este aproximativ același, și anume $\lambda_{max} = 520$—525, nm (diagrama 1) pentru $Rc^-NH_4^+$ (în etanol 95%) și $\lambda_{max} = 525$ nm (diagrama 2) pentru reineckatul de BEP (de asemenea, în etanol 95%).

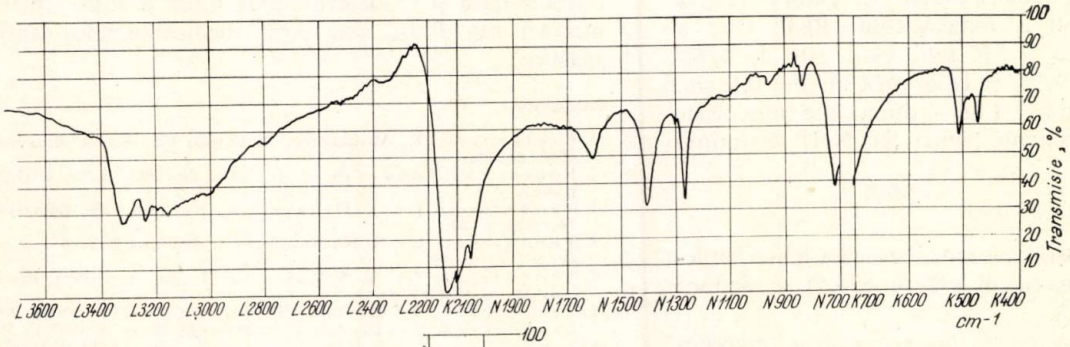
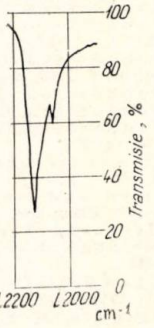


Fig. 3. Spectrul I.R. al reineckatului de amoniu.



Determinarea absorbitivității K s-a făcut conform relației de mai jos, pe $Rc^-NH_4^+$ în etanol 95%, la concentrația $C = 0{,}00297$ mol gram $Rc^-NH_4^+$, la lungimea cuvei $l = 0{,}5$ cm și pentru absorbanța $A = 0{,}154$ citită pe diagrama 1 și corespunzătoare valorii $\lambda_{max} = 520$—525 nm. Dat fiind faptul că s-a lucrat cu $l = 0{,}5$ cm, pentru $l = 1$ cm se poate aproxima A ca având valoare dublă.

$$K_{\text{etanol } 95\%} = \frac{2 \times 0{,}154}{0{,}00297} = 103{,}7.$$

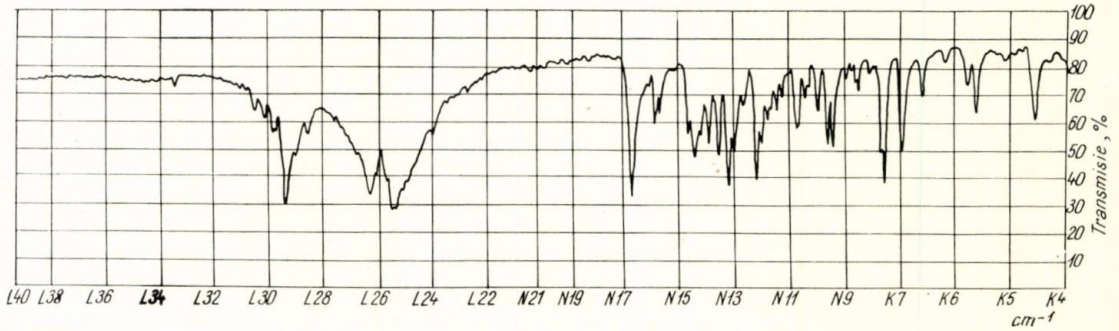


Fig. 4. Spectrul I.R. al BEP.

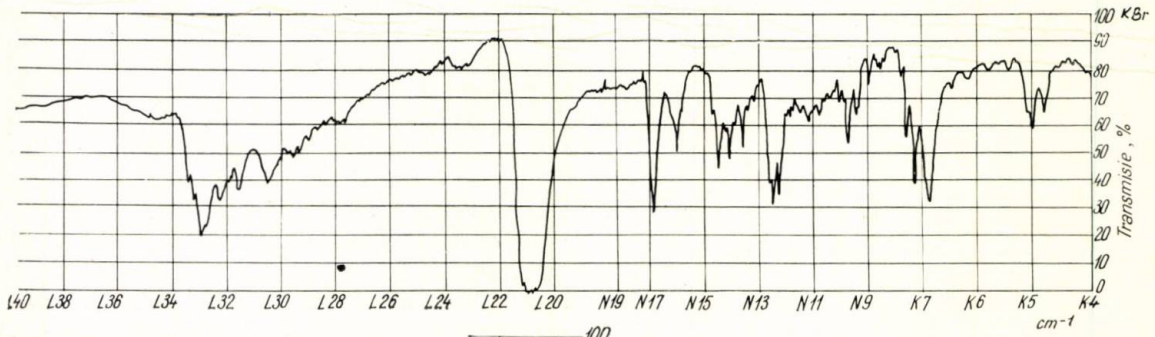
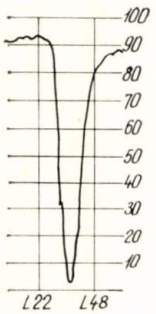


Fig. 5. Spectrul I.R. al complexului de BEP.

Valoarea K determinată pentru $Rc^-NH_4^+$ se poate considera, în limitele erorilor acceptabile, ca fiind valabilă şi pentru reineckatul de BEP, deoarece λ_{max} pentru reineckatul de BEP este egal (sau aproape egal) cu λ_{max} pentru $Rc^-NH_4^+$ (diagramele 1 şi 2).



Pentru determinarea masei moleculare M_d se va utiliza relaţia [13]

$$M_d = \frac{g_1}{100} \cdot \frac{K}{A} l \cdot 100. \qquad (1)$$

Pentru cazul în care $g_1 = 0{,}1$ g reineckat de BEP per 100 cm³ soluţie şi $l = 1$ cm, relaţia (1) devine:

$$M_d = \frac{K}{A}. \qquad (2)$$

Practic, se face determinarea în etanol 95% a absorbţiei în vizibil a reineckatului BEP, deci a valorii lui A la $\lambda_{max} = 525$ nm, care este de 0,097 la concentraţia de 0,1% şi la o cuvă cu $l = 0{,}5$ cm.

Pentru o cuvă cu $l = 1$ cm şi după ce se înlocuieşte K cu valoarea determinată pentru $Rc^-NH_4^+$ se obţine:

$$M_d = \frac{103{,}7}{2 \times 0{,}097} = 534{,}5$$

Comparînd această valoare cu aceea a masei moleculare rezultată din calcul ($Mc = 536{,}5$) se deduce structura complexului.

Caracterizarea spectrală în infraroşu a reineckatului de BEP. Pentru caracterizarea structurală a reineckatului de BEP s-a efectuat şi spectrul în infraroşu, al BEP ca atare şi a complexului ei (tehnica pastilelor de KBr).

Spectrul I.R. al reineckatului de BEP s-a interpretat prin comparare cu spectrul $Rc^-NH_4^+$ şi spectrul clorhidratului de BEP (fig 3 şi 4).

Spectrul în I.R. al complexului prezintă benzi ce pot fi atribuite grupărilor NH_3 şi NCS din anionul reineckat al complexului [14—18], care se găsesc şi în spectrul I.R. al reineckatului de amoniu; ele apar la 480—500 cm^{-1} (δ_{NCS}), 1 245 cm^{-1} $\left(\delta \begin{smallmatrix} \text{Sim} \\ \text{N—H} \end{smallmatrix} NH_3\right)$, 2 090 cm^{-1} ($\nu_{C-N}$), 3 305 cm^{-1} $\left(\nu \begin{smallmatrix} \text{Sim} \\ \text{N—H} \end{smallmatrix} NH_3\right)$.

El prezintă, de asemenea, şi benzile corespunzătoare bazei organice (fig. 5). Aceste benzi, existente la 763 cm^{-1}, 980 cm^{-1}, 1 230 cm^{-1}. 1 365 cm^{-1}, 1 455 cm^{-1}, 1 693 cm^{-1}, sînt foarte puţin modificate ca poziţie şi intensitate în spectrul I.R. al complexului de BEP (fig. 5).

Concluzii

Metodele propuse sînt rapide, precise şi pot fi întrebuinţate şi în determinarea altor produşi, intermediari sau finiţi, din seria medicamentelor antispastice.

Bibliografie

1. Ciorănescu, E. Medicamente de sinteză. Ed. tehnică, Bucureşti 1966, p. 238.
2. Spacu, P. şi Teodorescu, Gr. Rev. de chimie, **8**, nr. 1, 1957, p. 41.
3. Teodorescu, Gr. şi Dinescu, A. Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **26**, 1964, p. 49.
4. Teodorescu, Gr. şi Niculescu, I. Bul. Inst. Polit. Bucureşti, nr. 1, 1967, p. 43.
5. Teodorescu, Gr. şi Niculescu, I. Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **29**, nr. 4, 1967, p. 43.
6. Teodorescu, Gr. Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **29**, nr. 5, 1967, p. 83.
7. Teodorescu, Gr. Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **29**, nr. 6, 1967, p. 55.
8. Teodorescu, Gr. şi Niculescu, I. Bul. Inst. Polit. Bucureşti. **30**, nr. 1, 1968, p. 17.
9. Teodorescu, Gr. şi Lupu, A. M. Bul. Inst. Polit. Bucureşti. **30**, nr. 5, 1968, p. 59.
10. Teodorescu, Gr. Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **31**, nr. 3, 1969, p. 51.
11. Teodorescu, Gr. Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **21**, nr. 4, 1969, p. 45.
12. Teodorescu, Gr. şi Dinescu, A. Rev. de Chimie, **20**, nr. 12. 1969, p. 727.
13. Kum-Tatt-Lee, J. Pharm. and Pharmaco, **12**, nr. 11, 1960. p. 666.
14. Jumosuke Fujita, Kazuo Nakamoto, Mashahisa Kabayashi. J. Am. Chem. Soc. **78**, 3295 (1956).
15. Herzberg, B. şi Reid, C., Dis. Faraday, soc., **9**, 92 (1950).
16. Mitchell, P. C. H., Williams, R. T. P., J. Chem. Soc. 1961, 4590.
17. Chamberlain, M. M., Bailar, J. C., J. Am. Chem. Soc, **81**, 1959, 6412.
18. Baldwin, M. E., J. Chem. Soc, 1960, 4369; 1961, p. 471.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Compușii intermetalici. o cale nouă de depozitare și purificare a hidrogenului.
2. Valori limită pentru pesticide în apă.
3. Rezervoare pentru depozitarea soluției de sodă caustică prevăzute cu încălzire electrică.
4. Un procedeu cehoslovac de fabricare a azotatului de amoniu neaglomerabil în instalațiile existente.
5. Tratament electrolitic pentru reducerea solidelor în suspensie din apele reziduale de la fabricile de vopsele.
6. Metanolul — combustibil modern.
7. Explozia unui amestec metanol-aer.
8. Scurte știri

1. *Din lucrările intreprinse recent în Olanda de către Societatea Philips Research Laboratories privind sinteza unor compuși intermetalici conținînd lantanide și nichel sau cobalt, a rezultat o nouă metodă sigură de depozitare și purificare a hidrogenului.*

În acești compuși hidrogenul se află sub formă de hidruri cu formula generală AB_5H_x, *unde* A *este o lantanidă,* B, *nichel sau cobalt și* H, *hidrogenul, x variind între anumite limite (de exemplu cu lantan și nichel x este egal cu 6). Hidrogenul poate fi ușor pus în libertate și reabsorbit la temperatura camerei și la o presiune puțin mai mult decît o atmosferă. Pentru o temperatură dată această presiune este constantă pentru anumite limite ale lui x. Cînd temperatura crește, presiunea de desorbție crește și ea.*

Ca metodă de depozitare a hidrogenului acest sistem are avantajul că necesită o presiune de lucru mică ; de exemplu la 4 atm hidrogenul în $LaNi_5$ *are o densitate care, în absența compușilor intermetalici, poate fi atinsă la 1 000 atm. Acest lucru duce de asemenea la o reducere considerabilă a volumului de depozitare. Astfel, pentru depozitarea a 5 850 l hidrogen la 0°C și 1 atm, este necesar un cilindru de 39 l la 150 atm. Pentru aceeași cantitate de hidrogen, sînt necesari 14,5 l de pudră dintr-un compus intermetalic de exemplu* $LaNi_5$, *depozitați într-un cilindru cu presiune redusă. Întrucît compușii intermetalici absorb hidrogenul selectiv, ei pot fi folosiți la purificarea acestuia. Depozitarea hidrogenului prin intermediul compușilor intermetalici face posibilă proiectarea unui nou sistem criogenic pentru realizarea unor temperaturi de circa —67°C (temperatura de lichefiere a hidrogenului) unde presiunea necesară este realizată cu ajutorul unui compresor cu absorbție termală, fără ca acesta să aibă piese în mișcare. Astfel prin încălzirea* $LaNi_5$ *la 140°C se obține hidrogen de 45 atm. Acesta este răcit la —194°C (cu hidrogen rece ce se reîntoarce la compresor) și apoi cu ajutorul unei expansiuni rapide este răcit în continuare pînă ce o parte din acesta se lichefiază. În acest punct presiunea este de 4 atm, și la acest stadiu este reintrodus în compresorul cu absorbție termală care-l trece apoi într-o serie de schimbătoare de căldură pentru a răcii gazul la intrare. Apoi hidrogenul poate fi reabsorbit pe* $LaNi_5$ *la temperatura camerei și repus în libertate la mai mult de 45 atm, prin încălzire la 140°C și astfel să reînceapă un nou ciclu.*

2. *Ca urmare a utilizării din ce în ce mai mari a apei freatice la aprovizionarea cu apă potabilă, a apărut ca necesar deja de mulți ani stabilirea în cadrul programului de protejare și supraveghere a poluării mediului înconjurător a conținutului acesteia în pesticide.*

Analiza chimică a acestor pesticide, prezente în cantitate mică, este extrem de dificilă și complicată din cauza concentrației lor scăzute și a structurii chimice diferite.

Pentru obținerea apei potabile, în S.U.A. se mai pot folosi ape care au un echivalent parationic de 100 μg/l. Acest echivalent reprezintă o cantitate dintr-o substanță oarecare ce are aceeași acțiune de blocare colinesterazică cu cea a 100 μg paration. În R. F. a Germaniei s-a pus problema scăderii limitei maxime la 50 μg echivalent parationic în apele brute folosite la obținerea apei potabile.

În tabela 1 ce urmează se prezintă valorile limită admise pentru pesticide în apă (mg/l) în U.R.S.S. și S.U.A.

Tabela 1

Produsul	S.U.A.		U.R.S.S.	
	de dorit*	admis*	toxic pentru fauna acvatică	
Aldrin	Nu se pot pune în evidență	0,017	0,00004	1,0
D.D.T.		0,042	0,0006	—
Endrin		0,001	0,0001	—
Heptaclor		0,018	0,0002	—
Lindan		0,05	0,003	—
Toxafen-combinații organice cu fosfor		0,1	—	—
Ierbicide (2,4 D; 2, 4, 5, T)		0,1	—	—
Paration		++	0,001	0,03
Metilparation		++	—	0,02
Malation		++	—	0,05
Systox		++	—	0,01

* în apa potabilă;
** valoarea limită dată ca echivalent parationic.

3. *Depozitarea lichidelor sensibile necesită rezervoare speciale. În cazul soluției de sodă caustică, temperatura în timpul depozitării nu trebuie să scadă sub cea la care aceasta se solidifică și partea metalică nu trebuie să depășească temperatura la care apar solicitări mecanice. Rezervoarele de depozitare, din aceste motive trebuie menținute la minim 15—20°C pentru a preveni solidificarea și nu trebuie să depășească 60°C pentru a preveni apariția solicitărilor mecanice.*

Aceste temperaturi pot fi asigurate prin aplicarea în jurul vasului pe suprafața lui, a unor benzi sau a unei mantale încălzită electric.

Metoda este aplicată la Rank Xerox unor rezervoare de 18 t soluție de sodă caustică. Trei benzi Isopad ITX 5/190 sînt aranjate în circuit orizontal și reglate automat la temperaturi cuprinse între 0 și 38°C astfel ca soluția să rămînă constant la 21°C.

4. *În Cehoslovacia a fost de curînd patentată o nouă metodă de fabricare a azotatului de amoniu neaglomerabil. Produsul sub formă de cristale fine, conține o cantitate foarte mică de apă și poate fi fabricat în instalațiile existente.*

Pentru a reduce tendința de prindere în masă a acestuia, în soluția de azotat de amoniu de 72%, se introduce o sare de fier în cantitate de 0,001% pînă la 0,1% față de greutatea azotatului.

Înainte de cristalizare se mai adaugă parafină și o rășină sintetică sau naturală în proporție de 0,04% și respectiv 10%. În acest fel, în soluția de azotat de amoniu se formează o suspensie fin divizată de hidroxid de fier. Din acest motiv sarea de fier trebuie introdusă în soluția de azotat de amoniu ușor alcalină. În timpul cristalizării azotatului, oxidul de fier deranjează rețeaua sa cristalină și ca urmare modificările cristalografice care apar în timpul răcirii, decurg mult mai încet.

Prin adăugarea parafinei și a rășinii sintetice sau naturale, se formează pe cristalele de azotat de amoniu un film protector extrem de adesiv și elastic, care previne absorbția apei.

5. *A fost pus la punct și aplicat la scară industrială la fabrica de pigmenți din Bristol un procedeu electrolitic pentru reducerea solidelor în suspensie, la sub 1%. Aceste solide constau în principal din rășini și pigmenți în suspensie, în concentrație de 25 000 la 33 000 p.p.m.*

Odată cu creșterea producției și cu intrarea în vigoare a noii legislații privind poluarea, conținutul de solide din efluenți nu trebuie să depășească la evacuare 400 p.p.m.

După experimentarea mai multor procedee ca : centrifugarea, utilizarea filtrelor car-

tuş, filtrelor sub vacuum, filtrelor bandă, flocularea chimică cu sulfaţi, societatea Berger Paint Brolac a ales procedeul electrolitic, care necesită investiţii şi costuri de prelucrare minime.
Lichidul tratat conţine 200 pînă la 300 p.p.m. Instalaţia este în întregime automatizată.

6. În curînd metanolul va putea fi folosit ca combustibil, ca sursă de energie pentru generarea curentului electric.
La prima vedere se pare că metanolul nu este o sursă combustibilă prea promiţătoare, ţinînd seama de faptul că puterea sa calorifică este jumătate din cea a gazelor naturale ; situaţia se schimbă însă dacă se iau în considerare aspectele economice.
Actualmente transportarea gazelor naturale lichefiate din ţări transoceanice (Venezuela, Africa de Nord) se face naval, în rezervoare de presiune special izolate şi deci scumpe. Metanolul, în schimb, se poate transporta în rezervoare convenţionale.
S-a aproximat pe baza unor calcule economice, că metanolul obţinut în Africa de Nord din gaze naturale şi transportat în S.U.A. (Coasta de Est) costă 70 cenţi/252 000 kcal, comparativ cu gazele naturale lichefiate care costă 73 cenţi/252 000 kcal. Astfel din cauza transportului mai ieftin pare avantajoasă folosirea metanolului. Un rezervor pentru gaze naturale lichefiate costă de patru ori mai mult per unitate de greutate decît unul pentru metanol. Pe de altă parte gazele naturale lichefiate trebuie din nou gazificate înainte de a fi utilizate ca combustibil, fapt care implică un cost suplimentar de 5,4 cenţi/252 000 kcal. Metanolul însă se poate utiliza direct, costul pentru stocare şi distribuţie fiind doar 0,5 cenţi/252 000 kcal.
În altă ordine de idei o fabrică de metanol cere mai puţin capital : costă doar 212 mil. dolari, pe cînd una pentru lichefierea gazelor naturale costă 280 mil. dolari. Gazele naturale (100% metan), din Africa de Nord sînt disponibile la un preţ de 10 cenţi/252 000 kcal, livrîndu-se zilnic 126 miliarde kcal pentru coasta de est a S.U.A. ceea ce ar echivala cu o fabrică de metanol cu o capacitate de 25 700 t/zi metanol pentru 330 zile într-un an. Metanolul în acest caz urmează să se fabrice într-o fabrică cu opt linii paralele, fiecare cu o capacitate de 3 200 t/zi. Pînă acum cea mai mare capacitate de producţie a fost doar de 2 000 t/zi.
Reactoarele de amoniac care seamănă cu cele de metanol au capacităţi mari, de 3 000 t/zi amoniac. S-a preconizat construcţia unor reactoare chiar şi mai mari, de 5 000 t/zi pentru metanol combustibil. Costul unei fabrici cu opt linii paralele pentru metanol s-a apreciat la 192 mil. dolari, după ce s-au scăzut cheltuielile pentru investiţii pentru distilare din costul obişnuit al unei fabrici de metanol deoarece pentru combustibil se poate utiliza metanolul crud.
Cheltuielile de producţie se ridică la 55,5 cenţi/252 000 kcal., inclusiv 15% beneficiu. Cheltuiala cea mai mare o implică costul gazului natural, care este 21,4 cenţi/252 000 kcal după conversia la metanol. Adăugînd 14,2 cenţi/252 000 kcal pentru manevrarea unui rezervor de 200 000 t care costă 25 mil. dolari, costul total se ridică la 70,2 cenţi/252 000 kcal. Pentru aceeaşi cantitate de energie, însă utilizînd gaze naturale lichefiate, investiţiile sînt în total 280 mil. dolari. Asta înseamnă 19 cenţi/252 000 kcal, cu 15% beneficiu. Gazele naturale şi combustibilul adaugă 12,2 cenţi/252 000 kcal, utilităţile şi forţa de muncă ; deci costul este 35,8 cenţi/252 000 kcal. Transportul adaugă încă 32 de cenţi/252 000 kcal şi regazeificarea în S.U.A. 5,4 cenţi ; astfel costul este 73,2 cenţi/252 000 kcal.

7. Într-o intreprindere farmaceutică a avut loc o explozie şi un incendiu la o centrifugă vibratoare din V 4 A, muncitorul ce deservea centrifuga suferind arsuri pe faţă şi pe braţe, trebuind să fie transportat într-o clinică de urgenţă. Incendiul a putut fi stins de oamenii din secţie împreună cu pompierii de uzină încă înainte de venirea pompierilor din oraş.
Se recristaliza o suspensie de cristale organice dintr-o soluţie apoasă de acid acetic 70% într-o centrifugă vibratoare V4A cu o capacitate de 4 000 l. Substanţa se centrifugă la 50°C şi după ce în prealabil s-au îndepărtat apele-mume prin pompare, se spală cu 100 l metanol 98%. Metanolul este pregătit lîngă centrifugă într-un vas din V_4A de 200 l şi se introduce printr-o pîlnie cu ajutorul unei căldări de plastic în centrifuga aflată în funcţiune. În timpul adăugării celei de-a treia căldări (se adăugaseră circa 20 l) a avut loc explozia şi apoi incendiul. Explozia a smuls capacul centrifugii proiectîndu-l de tavan. S-au înregistrat incendii în tambur, în racordul de evacuare în dreptul vizorului, pe centrifugă şi într-o căldare aflată lîngă centrifugă. După prima explozie a fost auzită o bubuitură mai slabă, explozia corespunzătoare neputîndu-se localiza. Se presupune că a doua explozie ar fi avut loc în ventilatorul de evacuare a gazelor din centrifugă. Ventilatorul se află sub centrifugă în pivniţă. Carcasa de PVC a ventilatorului a fost spartă şi arborele de antrenare îndoit.
S-a ajuns la concluzia că explozia se datorează aprinderii unui amestec metanol (vapori) — aer explozibil. Se presupune următoarele posibilităţi de aprindere :

1. Aprindere datorită instalaţiei electrice ale centrifugei.

2. Încărcarea electrostatică a metanolului datorită adăugării lui cu o căldare de plastic.

3. Încărcarea cristalelor datorită frecării şi descărcarea lor prin scîntei prin pîlnia de adăugare legată la pămînt.

Referitor la 1. Controlîndu-se instalaţia anti-ex a centrifugei s-a renunţat la această ipoteză.

Referitor la 2. Nu este exclusă aprinderea printr-o descărcare electrostatică în condiţiile unei umidităţi relative a aerului scăzute şi folosirii unei găleţi de plastic, cu toate că centrifuga era suficient de bine legată la pămînt potrivit „Indicaţiilor generale pentru evitarea încărcărilor electrostatice".

Referitor la 3. Pînă acum nu se cunoaşte nici un caz de încărcare electrostatică a unor cristale încă umede de metanol, prin frecare, realizîndu-se diferenţe de potenţial suficiente pentru o descărcare prin scîntei.

Centrifuga a fost demontată în vederea examinării. S-au constatat următoarele : Puteau pătrunde şi condensa vapori pe lîngă învelişul din V_4A fixat etanş cu şuruburi de fundul tamburului. Aceasta a avut ca urmare o deformare a învelişului din V_4A datorită forţelor centrifuge exercitate de lichidul şi de componentele lui, în parte corozive. Datorită frecării învelişului deformat de fundul centrifugii acesta se încălzea destul de mult. Pe baza urmelor de frecare s-a putut stabili că s-a atins temperatura de aprindere (445°C) a metanolului datorită căreia se putea aprinde un amestec metanol-aer aflate între limitele de explozie.
Centrifuga era controlată anual de un specialist potrivit normelor în vigoare, rezultatele controlului fiind trecute în caietul de evidenţă. Nu se putea prevedea sau stabili dacă învelişul din V_4A al fundului tamburului nu va avea suficientă rezistenţă la deformare. Pe baza acestor fapte au fost controlate şi celelalte centrifuge ale intreprinderii, înainte de termenul de control prevăzut constatîndu-se la circa 20% din ele deformări asemănătoare ale învelişului. Ca măsură de siguranţă a fost prelungit învelişul din V_4A al tamburului, pentru a preveni posibilitatea pătrunderii lichidelor sau vaporilor între fundul tamburului şi înveliş. S-a propus ca centrifuge de acest tip să nu mai fie cumpărate întrucît nu prezintă siguranţă decît la medii neagresive. La centrifugele existente s-a propus diluarea oxigenului din centrifugă cu azot dacă se iau lichide inflamabile în lucru (concentraţie maximă admisibilă de oxigen : 10%). Se exclude formarea unui amestec inflamabil vapori de solvent inflamabil-aer (v. „Chemie Ing.-Tech." 42, 1970, nr. 5 „Protecţie cu gaz inert a centrifugelor" — W. G. Hamanu). Datorită caracterului general al celor constatate, s-a luat legătură cu firma producătoare de centrifuge recomandîndu-se ca astfel de centrifuge să nu fie folosite în secţii cu vapori inflamabili.

8. Pe linia rezolvării problemei poluării apei cu soluţiile sulfitice rezultate la morile de pastă de lemn din industria celulozei, societatea J. F. Pritchard aplică la Salem, Oregon o nouă tehnologie cunoscută sub numele de procedeul Lurgi-Prichard-Zurn.
Aceasta constă din trei faze şi anume :

— soluţia reziduală de sulfiţi se concentrează pînă la cca. 50% substanţe solide dizolvate ;

— concentratul obţinut este ars prin încălzire şi apoi pulverizat într-un cazan pentru a fi folosit ca combustibil. Această fază nu rezolvă problema părţii lichide, dar recuperează cca. 70% din energia calorică prin aburul pe care-l generează ;

— curentul de gaze rezultat la combustia soluţiei sulfitice, este apoi purificat prin trecerea printr-un absorber, care reţine SO_2-ul ;

— SO_2-ul reţinut în soluţie se reîntroduce la morile de pastă.

Procedeul prezintă următoarele avantaje principale :

— poluarea apei este redusă practic complet ;

— generează căldură şi apoi vapori de apă ;

— *purifică gazele reziduale ;*
— *recirculă materialele folosite în fabricație.*

★

În statul Indiana de Nord — S.U.A. urmează să fie dată în funcțiune instalația de recuperare a SO_2 *cu conversia simultană a acestuia în sulf elementar, din gazele de la termocentrală.*
Fabrica a fost proiectată și construită de Wellman Power Gas, fiind prima de acest fel care recuperează bioxidul de sulf și obține ca produs finit sulful.
Investițiile sînt apreciate la 3,5 mil. lire și urmează să fie gata la jumătatea anului 1974.
În această unitate se vor trata gazele de la o termocentrală de 115 MW, care conțin 3—3,5% sulf.
Randamentul de recuperare va fi de peste 90%, ceea ce va permite încadrarea în limitele impuse de legislația în vigoare.

★

În cadrul simpozionului ținut în 1971 privind recuperarea chimică a SO_2*-ului au fost prezentate peste 100 metode, dar pînă în prezent nu exista nici un procedeu demonstrat la scară industrială care să controleze conținutul de* SO_2 *din gazele de ardere.*
Unul din procedeele cel mai mult studiat și ușor de aplicat la termocentralele existente, este acela privind spălarea umedă cu var. Bioxidul de sulf este recuperat din gaze prin spălare cu o suspensie de var cu obținerea sulfat-sulfitului.
Dezavantajele majore ale acestui procedeu sînt : costuri mari de întreținere și fabricație, coroziune, încrustare, deșeuri solide.
Procedeul Cat-Ox aparținînd firmei Monsanto, este aplicat la fabricarea acidului sulfuric.
Bioxidul de sulf este oxidat la trioxid de sulf, care este apoi absorbit pentru a da acid sulfuric diluat. Problema principală o constituie găsirea unei utilizări pentru acest acid diluat.
Societatea Shell a pus la punct un procedeu nou care se bazează pe proprietatea particulară a oxidului de cupru de a reacționa cu SO_2*-ul și oxigenul la o temperatură convenabilă pentru a da sulfat de cupru. Acesta, la aceeași temperatură se descompune punînd în libertate* SO_2.
În acest procedeu gazele de combustie sînt trecute la cca. 400°C într-un reactor ce conține oxid de cupru. Cînd tot oxidul de cupru a reacționat, curentul de gaze este dirijat spre al doilea reactor, în timp ce primul este regenerat trecînd un gaz de exemplu hidrogen sau metan. Cuprul metalic rezultat este apoi convertit cu aer în oxid.

★

Societatea Montedison în colaborare cu Bayer a descoperit un nou tip de cauciuc sintetic obținut prin polimerizarea ciclopentenelor — polipentenameri.
Cercetarea fundamentală a fost efectuată de Montedison cu ani în urmă ; tehnologia privind obținerea la scară industrială a produselor aparține firmei Bayer.
Produsele, despre care se spune că au proprietăți deosebite, nu pot fi fabricate la scară comercială datorită prețului ridicat al ciclopentenei, materie primă în proces.
Bayer a rezolvat această problemă, punînd la punct un procedeu economic de fabricare a ciclopentenei. În consecință în curînd urmează să apară prima fabrică de polipentenamer.

★

La Dublin-Irlanda a fost aplicat primul procedeu continuu de conversie a grăsimilor animale în grăsimi tehnice de calitate superioară.
În acest scop pentru a rupe celulele se aplică o dezintegrare mecanică combinată cu un tratament termic lent.
Procedeul este în întregime automat, nu necesită aditivi chimici și poate fi supravegheat de un singur operator.
Timpul necesar conversiei este de numai 20 min. față de 3 ore în cazul procedeului discontinuu.

★

Societatea engleză ICI a pus la punct un nou procedeu de fabricare a oxidului de difenil, într-o singură fază direct din fenol. Produsul obținut este de puritate foarte mare și nu conține de loc clor.
În principal oxidul de difenil se utilizează la fabricarea lichidului pentru transer de căldură Thermex.
Aplicînd noul procedeu, producția de oxid de difenil se va dubla ajungînd la cca. 10.000 t/an.

★

Pentru a determina caracteristicile de curgere a sticlei topite în cuptoarele existente sau cele care urmează a fi proiectate, societatea Pilkington Brothers folosește extensiv polibutenele care simulează comportarea sticlei topite.
Polibutenele se pretează la aceasta datorită variației corecte a viscozității lor cu temperatura, sînt stabile, netoxice și incolore.

★

S-a dezvoltat un nou procedeu de îndepărtare și recuperare a mercurului din apele reziduale industriale, care utilizează hidrură de bor cu putere de reducere foarte mare. În prima fază a procedeului se reglează pH—ul apelor reziduale cu conținut de mercur la o anumită valoare. Compușii organici ai mercurului sînt transformați în compuși anorganici; prin adăugare de hidrură de sodiu-bor compușii mercurului sînt reduși la mercur elementar. Pentru sedimentarea și filtrarea mercurului astfel separat se utilizează un floculant. Slamul de mercur obținut poate fi distilat direct. Pentru îndepărtarea eventualelor urme de mercur, apele reziduale pot fi tratate ulterior cu cărbune activ și trecute printr-un filtru cu rășină.

★

Obținerea apei pure prin osmoză inversă necesită un aport de energie mai mic decît metoda distilării sau înghețării, procedeul fiind pe de altă parte mai ieftin decît schimbul de ioni sau electroliza. Membranele utilizate în acest procedeu constau din diacetat de celuloză, care se toarnă printr-un procedeu special sub formă de folii. Foliile au pe o parte un strat subțire activ, care împiedică trecerea sării și a moleculelor mai mari ; pe partea cealaltă este un strat permeabil pentru apă. Se fabrică trei tipuri de membrane : tip Kp 98 cu o impermeabilitate pentru NaCl *de 98% și un debit de trecere prin membrană a apei de 4.400—6850 l/m² zi ; tip Kp 96 cu respectiv 96% și 6850—10.800 l/m² zi ; tip Kp 90 cu 90% și 10.800—14.700 l/m² zi. Toate tipurile se fabrică sub formă de folii, țevi și elemente spirale. Presiunile utilizate în cazul osmozei inverse sînt situate între 3,5 și 42 at. Membranele rețin majoritatea compușilor anorganici, cel mai bine însă ionii bivalenți. În cazul compușilor organici gradul de reținere depinde de greutatea moleculară și de polaritate ; în general se rețin compușii cu greutate moleculară mai mare de 100. Membranele trebuie menținute în domeniul de pH între 2 și 7, deoarece mediul alcalin favorizează hidroliza acetatului de celuloză.*
Principiul osmozei inverse este aplicat și la un filtru, care este compus dintr-o serie de elemente, ce constau din straturi de plăci cu membrană semipermeabilă și rame. Elementele lucrează în paralel.
Pentru a realiza osmoza inversă este necesară o presiune ridicată (20—70 ata în funcție de impurități), care se realizează cu ajutorul unor pompe Triplex-Plunger.

★

Pentru analiza apei se pot utiliza metode colorimetrice, folosind un aparat de laborator care se bazează pe principiul autoanalizorului. Aparatul lucrează întotdeauna în "Steady-State", deci în stare de echilibru. Pentru a putea efectua o varietate mare de analize (se utilizează 15 metode, printre care pentru NH_3; NO_2^- ; NO_2^- ; PO_4^{3-}; SO_4^{2-}) *s-a dezvoltat un sistem cu mai multe canale. Astfel se pot efectua în paralel șase determinări. Două pompe de distribuție proporțională sînt legate întotdeauna la trei analize colorimetrice. După apariția culorii, a hidrolizei sau a distilării, probele sînt trimise într-un colorimetru multiplu cu 6 canale, care este conectat la trei dispozitive de înregistrare în 2 culori. Pentru măsurarea continuă a calității apei s-a dezvoltat un colorimetru cu 6 canale pentru probe și 6 canale de referință ; este prevăzut cu un dispozitiv de înregistrare în 6 culori ; în locul dispozitivului de luare a probei utilizat în cazul aparatului de laborator, se folosește un aparat de filtrare a probelor.*
În același scop a fost construit și un minilaborator portabil, care constă dintr-un colorimetru foarte mic fotoelectric acționat cu baterii, reactivi pentru 21 de analize diferite și accesoriile necesare. Există și un echipament de laborator pentru 48 de analize diferite, care se poate utiliza pentru un control precis al apei proaspete, al apelor reziduale, al băilor de galvanizare, al apei de alimentare pentru cazane etc.

□ □ □

Am reținut pentru dumneavoastră

Bioingineria, ca subramură a ingineriei chimice se impune tot mai mult ca urmare a aplicațiilor industriale pe care industria de biosinteză le folosește an de an. Deși începutul acestei specialități s-a aflat în industria alimentară, la fabricarea băuturilor alcoolice prin fermentația hidraților de carbon, odată cu apariția industriei de antibiotice aplicațiile bioingineriei s-au plasat în cadrul industriei chimice, unde în afara fermentației propriu-zise au loc procese de separare-extracție și purificare specifice acesteia. În ultimii ani o altă subramură a industriei de biosinteză a luat un mare avînt și anume cea a enzimelor. O primă aplicație largă a enzimelor a constituit-o în ultimii doi trei ani fabricația proteazei alcaline utilizată ca adaos la detergenți. În anul 1969, în medie peste jumătate din cantitatea de detergenți vînduți în S.U.A. și în țările vest-europene conțineau enzime. Faptul însă că detergenții cu enzime nu puteau fi livrați decît sub forma unor pulberi uscate care au produs în unele cazuri iritații ale pielii atît la lucrătorii din industria de detergenți, cît și la consumatori a făcut ca consumul acestora să scadă. Alte enzime proteolitice ca renina, pepsina, papaina și pancreatina și-au găsit aplicații la fabricarea brînzeturilor și în industria pielăriei. Amilaza, invertaza și amiloglucoxidaza, sînt folosite pe scară largă la hidroliza amidonului în industria alimentară. Cele trei enzime existente în pancreas și anume lipaza, proteaza și amilaza constituie un excelent medicament în tratamentul colitelor provocate de o insuficiență pancreatică. Problemele ce se pun în prezent în industria enzimelor sînt următoarele:

— obținerea unor enzime cu activitate catalitică specifică unor aplicații industriale în care să înlocuiască catalizatorii clasici în condiții economice;

— fixarea enzimei pe un suport solid insolubil în mediu de reacție care să permită folosirea acestora de-a lungul mai multor cicluri de fabricație.

În aceste domenii în prezent se efectuează cercetări extinse. Astfel, s-au experimentat ca suporți pentru enzime, sticla poroasă, metale, polimeri de tipul hidraților de carbon ca celuloza și agaroza, în care modul de fixare al enzimei de suport variază în funcție de natura enzimei și de cea a suportului, putînd fi o adsorbție fizică, legătură ionică sau legătură covalentă.

De asemenea, s-au încercat și alți polimeri ca suporți pentru enzime. Dintre aceștia sînt de menționat fibrele poliamidice și cele de acetat de celuloză, precum și spumele poliuretanice. Astfel de suporți pot fi încorporați în filtre sau dializoare. În utilizarea enzimelor pe suport apar dificultăți la trecerea procedeelor la scară industrială în construcția reactoarelor, dificultăți ce constituie în prezent una din preocupările principale ale bioingineriei. Se apreciază că primele aplicații industriale ale așa numitelor enzime insolubile, adică a enzimelor fixate pe suport solid se vor utiliza la fabricarea glucozei, a antibioticelor și la transformarea steroizilor. De asemenea un astfel de procedeu se întrevede a fi folosit la fabricarea acidului 6-amino-penicilanic din penicilina G. În Japonia se folosește un astfel de procedeu enzimatic pentru transformarea DL-metioninei în metionină optic activă cu ajutorul acilazei fixată pe un suport activ. În industria de medicamente se preconizează folosirea enzimelor atît pentru unele reacții specifice în transformarea steroizilor, cît și la obținerea unor izomeri optic activi care prezintă și activitate biologică din amestecul de racemici rezultat prin sinteză. Enzimele insolubilizate pe suporți se preconizează a fi folosite în combaterea poluării apelor. În unele state din S.U.A. degradarea apelor fenolice cu ajutorul enzimelor a devenit obligatorie, cu toate că în prezent epurarea enzimatică a apelor reziduale este încă costisitoare. În unele cazuri însă în care apele reziduale din lipsa altor surse locale, trebuie refolosite ca ape potabile după o prealabilă purificare, numai procesele enzimatice sînt capabile să le purifice de anumite produse dăunătoare care se găsesc în ape în cantități infime. În viitor însă, se prevede că enzimele insolubilizate vor avea un cîmp de aplicații mult mai larg. Enzimele pure vor fi folosite atît în industria de medicamente în scopuri terapeutice, cît și în cea cosmetică. Un alt domeniu de largă aplicație al enzimelor datorită specificității activității lor îl constituie chimia analitică. În prezent glucozoxidaza este larg utilizată la determinarea concentrației în glucoză a sîngelui, urinei sau al altor soluții. Utilizarea glucozoxidazei fixată pe tuburi din material plastic sau pe site din fibre sintetice recent realizată constituia prima utilizare a enzimelor insolubile în analiză. Tot în domeniul analizei, tehnica fixării enzimelor pe suporți își va găsi o largă utilizare în medicină la stabilirea diagnosticelor. Este cunoscut faptul că un conținut anormal de enzime în diferitele fluide ale organismului indică existența unor modificări patologice, de multe ori înainte de apariția unor fenomene chimice. Cercetări recente au permis să se conchidă că în cazul infarctului cardiac apar modificări enzimatice în sînge cu trei pînă la șase zile înainte de declanșarea acestuia. Dozarea enzimelor din lichidele organismului (sînge, urină etc.) poate fi realizată cu ușurință prin fixarea lor pe un substrat și apoi măsurate colorimetric sau cu ajutorul spectrelor în ultraviolet. În unele determinări însă este necesară o reacție de cuplare enzimatică în care se adaugă o enzimă cunoscută ca al doilea reactant. Cele mai uzuale enzime folosite ca reactanți sînt: glucozoxidaza, galactozoxidaza, peroxidaza, ureaza, uricaza, hexakinaza, dehidrogenaza maleică și lactată, adenindizaminaza, iar în viitor numărul enzimelor destinate a fi folosite ca reactivi va crește. Ca agenți terapeutici enzimele au încă o utilizare limitată datorită faptului că prin ingerare ele sînt hidrolizate pe traiectul gastrointestinal, iar prin injectare apar riscuri de intoleranță care pot provoca șocuri proteice. De aceea ele sînt folosite pentru moment în terapeutică numai în tratamentul tubului digestiv, în tratamentul trombozelor și a inflamațiilor și în prevenirea cariilor dentare. Deși pînă în prezent nu s-au realizat produse comerciale în domeniul pastelor de dinți cu dextranază, realizarea unor plăci dentare conținînd dextran sugerează ideea posibilității realizării unor astfel de paste. De asemenea se preconizează folosirea kerotinazei în fabricarea unor produse depilatoare și a unor creme de față, precum și folosirea unor enzime introduse în capsule semipermeabile pentru implantare în organism pentru prevenirea șocului proteolitic. Pe animale s-a încercat folosirea ureazei microincapsulată ca un component standard a sistemului de rinichi artificiali. Asparaginaza de asemenea microincapsulată se preconizează a fi utilizată în tratarea unor anumite forme de tumori maligne. Cercetările biochimice ce se desfășoară în prezent pe plan mondial cu privire la natura și activitatea enzimelor, precum și la structura centrelor active ale acestora vor crea probabil în perspectivă posibilitatea realizării acestora prin sinteză chimică realizîndu-se enzime artificiale nu numai identice celor naturale ci și enzime noi cu proprietăți noi specifice, adaptate nevoilor industriale și a celor terapeutice. Așa-numitele „enzime pe comandă" cum le numesc specialiștii, vor revoluționa probabil multe procese industriale considerate azi ca moderne, întrucît în criza mondială de resurse de energie prin care trece omenirea în prezent, un procedeu se menține în ultimă analiză modern atît timp cît nu se descoperă un altul cu un consum de energie mai redus. Or spre deosebire de majoritatea procedeelor catalitice actuale, moderne, care necesită pentru desfășurarea la temperaturi și presiuni ridicate, care de fapt înseamnă consumuri mari de energie, procesele enzimatice decurg la presiunea atmosferică și la temperaturi de sub 40°C care de la început se observă

că permit o reducere substanțială a consumului de energie. Bioingineria va juca un rol deosebit de important în această revoluție în care compresoarele și turbocompresoarele, coloanele de sinteză și cuptoarele cu temperaturi înalte vor fi înlocuite probabil cu reactoare echipate cu enzime pe suport, încălzite probabil cu baterii solare sau cu energia mareelor, sau cu energii degajate din însăși exotermicitatea unor reacții enzimatice. Deși, aceste prevederi par utopice, nu trebuie trecut cu vederea faptul că în natură enzimele asigură un mare număr de reacții de tipul reducerii, oxidării, hidrolizei, izomerizării, sintezelor din care în prezent, pe scară industrială nu se folosesc decît un număr extrem de redus. De fapt folosirea enzimelor pentru sinteză se află într-o fază atît de incipientă încît fără exagerare se poate afirma că acest domeniu este practic neexplorat, mai ales din punctul de vedere al mecanismelor de reacție. Tot în domeniile enzimelor, mai există un domeniu de asemenea neexplorat, care poate prezenta foarte interesante perspective industriale. Este vorba de o serie de microorganisme care se dezvoltă în condiții de temperaturi ridicate și al cărui sistem enzimatic este încă practic nestudiat. Este posibil ca cunoașterea enzimelor acestor microorganisme să deschidă noi posibilități de utilizare pe scară industrială a acestora.

Toate aplicațiile de viitor ale enzimelor din care cîteva au fost enumerate, ca efect al perfecționării bioingineriei se bazează pe actualele cercetări intensive ce se desfășoară pe plan mondial pentru cunoașterea structurii și proprietăților acestora. Noi tehnici puse la punct în ultimul timp, cum este, de exemplu, cristalografia proteinelor vor permite acumularea de noi informații cu privire la interacțiunea dintre enzime și substrat sau inhibitori la nivel molecular. Acestea vor permite probabil sinteza automată a polipeptidelor și a fragmentelor de proteine incluzînd probabil și centrele active care vor fi probabil concepute și programate în funcție de domeniile de utilizare pentru care vor fi fabricate. Un domeniu de amplă cercetare în bioinginerie, unii experți îl denumesc inginerie genetică, îl constituie obținerea de proteine pe căi mai economice decît cele actuale. Deși existența azobacteriilor este cunoscută de multă vreme, cercetările recente au fost reluate pornind tot de la azobacterii, mergîndu-se pe ideea elucidării mecanismului de fixare a azotului atmosferic de către organismele vii, întrucît acesta se face cu un consum minim de energie în comparație cu toate celelalte procede industriale cunoscute pînă acum. Un grup de oameni de știință de la Universitatea din California și-au axat cercetările lor genetice asupra bacteriei fixatoare de azot Klebsiella Pneumonia. Pe parcursul cercetărilor s-a realizat un mare număr de mutanți cu sau fără posibilitatea de fixare a azotului și s-a descoperit existența unui virus capabil să infecteze microbii și să creeze în celula acestora gene capabile să fixeze azotul. O contribuție importantă la aceste studii l-au avut și un grup de oameni de știință de la Universitatea din Sussex care au extras gene fixatoare de azot din Klebsiella Pneumonia și le-au introdus în bacteria Escherichia colli, un microorganism care în mod normal nu fixează azotul. Importanța deosebită a acestor experiențe genetice constă în faptul că numărul genelor fixatoare de azot este mult mai mare decît s-a crezut pînă acum. Două din aceste gene sintetizează proteinele prin fixarea azotului iar majoritatea celorlalte gene au rolul de reglare și control al procesului. Pornind de la aceste premise, se consideră că este posibilă prin sortarea tuturor genelor care contribuie la fixarea azotului atmosferic direct sau indirect și să se realizeze pe cale artificială, industrială, o fixare directă a azotului atmosferic sub formă de proteine. Nu este exclusă nici posibilitatea culturii în sol a unor astfel de microorganisme care să furnizeze multor legume cantități sporite de proteine fixînd azotul atmosferic.

Culturile de țesuturi constituie un alt domeniu al bioingineriei a cărui progrese recente sînt de subliniat. După culturile de țesuturi de soia, acum prezintă interes și culturile de țesuturi de cacao și de cafea, pentru care se apreciază că vor fi folosite pe scară industrială în mai puțin de cinci ani. Această microvegetație se dezvoltă cu o viteză mult mai mare în comparație cu culturile normale. În cercetările efectuate asupra culturilor de țesuturi de cacao, un grup de cercetători de la Universitatea din Liverpool — Anglia au identificat cofeina, teobromină, precum și numeroși polifenoli.

Ca în oricare alt domeniu, problema economicității se pune și la culturile de țesuturi. Pentru obținerea unor produse ieftine cum ar fi de pildă zahărul, cercetările efectuate acum cîțiva ani au fost abandonate. Pentru cofeină, teobromină și alte produse scumpe se pare că procedeul are sorți de izbîndă. În Japonia se construiește o instalație-pilot pentru obținerea saponinei din culturile de țesuturi de gingseng, bioinginerii japonezi apreciind că în viitorul apropiat culturile de țesuturi vor prezenta mult interes pentru obținerea de alimente și medicamente.

Regula lui Woodward și Hoffman

cu privire la condițiile de formare ale izomerilor stereospecifici este apreciată în cercurile de specialitate ca o revoluție în chimie. Profesorul Robert Woodward de la Universitatea Harvard — laureat al premiului Nobel pentru chimie în anul 1965 — a descoperit pe parcursul sintezei vitaminei B_{12} un fenomen deosebit de interesant în legătură cu formarea izomerilor stereospecifici. Vitamina B_{12} are o moleculă foarte complexă conținînd un nucleu central de corină, similar porfirinei din clorofilă și hemoglobină, și nouă atomi de carbon asimetrici. Atomii de carbon asimetrici apar în moleculă ori de cîte ori se leagă de un singur atom de carbon patru grupe diferite. Datorită structurii tetraedrice a valențelor carbonului sînt posibili în această situație doi izomeri. Cînd produsul conține numai unul din aceștia, el este optic activ, iar cînd îi conține pe amîndoi este optic inactiv. Cea mai mare parte a compușilor organici naturali conțin în moleculă atomi de carbon asimetrici și produsele naturale sînt optic activi în timp ce cei din sinteză sînt racemici. În timpul cercetărilor axate pe sinteza vitaminei B_{12} Woodward a încercat să închidă un lanț de carbon — hexatriena-conținînd trei duble legături. În această reacție de ciclizare apar două centre asimetrice la extremitățile catenei, făcînd posibili doi izomeri. Prin încălzirea hexatrienei aceasta se ciclizează formînd însă un singur izomer și nu doi așa cum se aștepta cercetătorul. Cercetînd alte reacții analoge de același tip efectuate și de alți cercetători s-a constatat că mai există și alte reacții de ciclizare stereospecifice. Unele din ele au fost descoperite și la sinteza unor compuși similari vitaminei D. La deciclizarea termică a esterilor ciclobutenei s-a constatat că se formează numai izomerul *cis-trans* deși izomerul *trans-trans* este mai stabil. Comparînd aceste două reacții, prima diferență dintre ele este că în timp ce prima este o reacție de ciclizare, cea de a doua este o reacție de deciclizare, ambele însă la temperatura la care au loc fiind însă la echilibru. O altă reacție și mai interesantă este deciclizarea unui orto derivat al ciclohexatienei în care atomii de carbon terminali se rotesc în direcții opuse celor din produsul inițial în timp ce la deciclizarea ciclobutenei atomii de carbon terminali se rotesc în aceeași direcție. Aceste diferențe stereochimice nu pot fi explicate cu ajutorul teoriilor cunoscute ale mecanismelor de reacție ale chimiei organice. Împreună cu profesorul Hoffman, Woodward a sugerat existența unui factor nerecunoscut pînă atunci pe care l-a denumit simetrie orbitală și care controlează mersul reacției. În esență ei au considerat că mișcarea moleculelor în timpul reacției este guvernată de tendința electronilor de a menține caracterul legăturii lor în continuare. Această ipoteză se bazează pe aplicarea calitativă a teoriei moleculare orbitale pe care se bazează de altfel toate concepțiile moderne ale legăturilor chimice. Făcînd structura orbitală a moleculelor unei serii întregi de poliene s-a constatat că unele molecule au doi, șase sau zece electroni la carbonii terminali în timp ce alte molecule au patru, opt sau doisprezece electroni. Dacă se ia în considerare faptul că electronii de pe acești orbitali sînt cei care formează noi legături carbon—carbon în reacțiile de ciclizare, atunci se trage concluzia că atomii de carbon marginali trebuie să rotească într-un sens stereospecific pentru a forma o nouă legătură. Direcția de rotație depinde de numărul de electroni π din sistem. Alternarea comportării sistemelor conjugate în funcție de numărul de electroni este analoagă cu variația proprietăților hidrocarburilor ciclice cu duble legături conjugate. Stabilitatea sistemului de șase electroni de la benzen contrastează puternic cu stabilitatea sistemului cu patru electroni de la ciclobutadienă și cu marea reactivitate a sistemului cu opt electroni de la ciclooctatetraena. Reacțiile de ciclizare descrise nu sînt cele mai reprezentative reacții organice întrucît sînt unimoleculare. O aplicație mai generală a regulii Woodward — Hoffman este ilustrată la formarea unei molecule de ciclobutan, din două molecule de etilenă. În principiu o astfel de reacție poate avea loc fie în două trepte cu formarea a cîte unei legături în fiecare treaptă, fie într-o singură treaptă cu formarea ambelor legături. Cînd reacția are loc într-o singură treaptă sînt mai multe posibilități prin care două

molecule de etilenă se pot apropia una de alta. Două din acestea sînt următoarele:

— o legătură simetrică care apare mai raţională;

— o legătură asimetrică care este distorsionată. Din examinarea poziţiei electronilor de legătură din cele două molecule de etilenă, rezultă că poziţia simetrică este mai nefavorabilă decît poziţia asimetrică. Pornind de la aceleaşi considerente se constată că reacţiile care necesită un ciclu de şase electroni au loc într-o singură fază printr-o aranjare sterică favorabilă în timp ce reacţiile care necesită un ciclu de patru sau opt electroni decurg în două faze. Aceste constatări permit reinterpretarea unor reacţii cunoscute şi descoperirea mecanismului de reacţie pentru alte reacţii.

★

În industria petrochimică problema instalaţiilor gigant este din nou actuală. În cercurile de specialitate se afirmă că o instalaţie de piroliză cu o capacitate de producţie de un milion t/an etilenă este din punct de vedere tehnic realizabilă, dar ridică probleme de cooperare în distribuţia produselor şi în reţeaua de conducte necesare desfacerii acestora.

Este cunoscut faptul că o instalaţie chimică este cu atît mai rentabilă cu cît capacitatea de producţie este mai mare dar această rentabilitate este condiţionată de exploatarea instalaţiei la capacitatea proiectată şi de posibilităţile de desfacere a produselor rezultate. În prezent cel mai important factor în alegerea capacităţii de producţie a unei noi instalaţii este corelarea capacităţii cu cererea pieţii astfel ca instalaţia să poată funcţiona la plină capacitate cel puţin o perioadă de trei ani de zile de la punerea ei în funcţiune. În luna septembrie 1972, în cadrul unui simpozion internaţional ţinut la Bratislava, un grup de experţi ai companiei Shell Internaţional Chemical au prezentat un referat cu privire la influenţa capacităţii de producţie asupra economiei producţiei de olefine din care se desprind următoarele:

— în anul 1960 cea mai mare instalaţie de piroliză construită în lume atingea 70 000 t/an etilenă, iar în anul 1968, 450 000 t/an etilenă. În anul 1972 s-a construit o instalaţie de piroliză cu o capacitate de producţie de 500 000 t/an.

Factorii care au generat creşterea capacităţii de producţie maximă a instalaţiilor de piroliză cu peste 700% în numai 12 ani sînt următorii:

— creşterea rapidă a consumului de derivaţi ai etilenei şi propilenei;

— progresele realizate în construcţia utilajelor instalaţiilor de piroliză şi a unor noi materiale de construcţie;

— progresele realizate în tehnologia pirolizei care au permis o reducere substanţială a cheltuielilor de fabricaţie;

— dezafectarea instalaţiilor vechi de piroliză cu capacităţi de producţie reduse şi cu cheltuieli de fabricaţie mari.

Dacă dinamica de creştere a capacităţilor de producţie realizată în ultimul deceniu se extrapolează se ajungea la concluzia că în anul 1976 se va ajunge la o capacitate nominală de un milion de tone etilenă pe an. Realităţile din ultimii doi ani de pe piaţa vest-europeană duc însă la concluzia că această extrapolare este deosebit de optimistă sau chiar ireală întrucît supracapacităţile create prin contribuţia noilor instalaţii de piroliză au generat folosirea noilor capacităţi la nivele de producţie mai mici. Un calcul de perspectivă estimat la nivelul preţurilor vest-europene din anul 1975 şi exprimat în lire sterline este redat în tabela de mai jos pentru instalaţii între 200 şi 500 000 t/an, pornind de la benzină şi incluzînd extracţia butadienei şi prelucrarea gazolinei rezultate.

Propilena a fost luată în consideraţie în acest calcul ca materie primă petrochimică, în întregime.

Capacitatea, mii t etilenă/an	200	300	400	500
Costul instalaţiei, mil. lire	25	33	40	47
Fond rulment, mil. lire	2,0	2,9	3,8	4,6
Costul tonei de etilenă, lire	47,7	42,4	39,2	37,0
din care:				
Costul materiei prime	30,5	30,5	30,5	30,5
Costul utilităţilor şi a catalizatorilor	8,6	8,6	8,6	8,6
Cheltuieli fixe	9,3	7,7	6,8	6,2

Din analiza datelor prezentate rezultă că preţul de cost al etilenei scade cu peste 20% prin creşterea capacităţii de producţie de la 200 000 la 500 000 t/an datorită în principal reducerii investiţiei specifice şi a manoperei specifice.

Părerea grupului de experţi care au efectuat acest calcul este că deşi calculul este perfect corect, concluziile ce se desprind nu trebuie să constituie unicul factor care să ducă la luarea deciziei în privinţa alegerii capacităţii optime de producţie pentru o nouă instalaţie. În primul rînd, în cazul instalaţiilor de mare capacitate, atingerea capacităţii nominale şi realizarea parametrilor proiectaţi durează cel puţin doi ani. În al doilea rînd investiţiile foarte mari pe care le implică instalaţiile mari ridică, problema asigurării acestora. În acest sens, societăţile investitoare găsesc cu mult mai mare uşurinţă 25 milioane lire pentru o instalaţie, decît 47 milioane lire, cu atît mai mult cu cît în ultimii ani, pe piaţa vest-europeană şi în S.U.A., beneficiile au scăzut simţitor în industria chimică.

În sfîrşit, un alt factor ce trebuie luat în considerare la alegerea capacităţii optime este valoarea numerică a exponentului cu care creşte valoarea investiţiei în raport cu capacitatea. În calculele prezentate în tabela de mai sus, valoarea coeficientului de regresie folosit a fost 0,7 dar în anumite cazuri valoarea acestui coeficient se apropie de 0,9 — 1. În cazul instalaţiilor de piroliză, de exemplu, pentru cuptoare şi schimbătoare de căldură, din punctul de vedere constructiv linia maximă atinge 200 000 t/an aşa încît capacităţi mai mari înseamnă în fapt dublarea unor utilaje cheie. O altă problemă ce nu trebuie deloc trecută cu vederea o constituie aprovizionarea cu materii prime. O instalaţie de piroliză de 4 500 000 t/an etilenă consumă între 1,5 şi 2 mil. t benzină anual care reprezintă producţia unei rafinării de mărime mijlocie. Dacă capacitatea instalaţiei de piroliză creşte, asigurarea cu materii prime ridică problema unor investiţii suplimentare în conductele de alimentare de la alte rafinării sau a scumpirii benzinei cu cheltuieli de transport corespunzătoare, aşa încît alegerea capacităţii optime depinde şi de acest factor. La toţi aceşti factori mai trebuie adăugat şi cel al valorificării tuturor subproduselor la nivelul de producţie la care rezultă ca efect al creşterii capacităţii de producţie. În ţările vest-europene propilena şi butadiena nu este valorificată integral, şi dacă în calcul aceste două produse se iau la preţ de combustibil pentru capacităţile suplimentare la 200 000 t etilenă preţul etilenei în lire pe tonă scade de la 47,7 pentru o instalaţie de 200 000 t/an la 47,5 pentru o instalaţie de 300 000 t/an şi la 46,1 pentru o instalaţie de 500 000 t/an, adică cu sub 4% în loc de 20%, cît a rezultat din calculul iniţial. Desigur, acest calcul este mai realist şi concluziile ce se desprind sînt mai puţin atractive pentru instalaţiile gigant. La toate aceste aspecte mai trebuie adăugat faptul că instalaţiile foarte mari trebuie să aibă o mai mare flexibilitate în ceea ce priveşte gradul de severitate al pirolizei care înseamnă, de asemenea, investiţii mai mari.

În sfîrşit, ultimul factor ce trebuie luat în considerare la determinarea capacităţii optime a noilor instalaţii de piroliză este siguranţa exploatării acestora în perspectivă la capacitatea proiectată. În anul 1975 în ţările din vestul Europei pe baza investiţiilor anunţate se vor produce 16 mil. t etilenă, ceea ce reprezintă o creştere medie anuală de 1,5 mil. t faţă de capacitatea actuală. Această creştere poate fi practic realizată cu 3—4 instalaţii noi puse în funcţiune anual. Toate aceste elemente, la care mai trebuie adăugate şi anumite bariere vamale, precum şi interese între concerne duc la concluzia că instalaţii de piroliză foarte mari nu sînt economice ţinînd seama de efortul uriaş de investiţii decît în regiunile în care există o industrie petrochimică şi de prelucrarea ţiţeiului foarte dezvoltată în cadrul căreia baza de materii prime este asigurată cu cheltuieli de depozitare şi de transport minime şi unde toate produsele rezultate din piroliză pot fi valorificate la polimeri, alcooli şi alte produse cu un grad superior de valorificare al materiilor prime, cu condiţii ca şi acestea să poată fi vîndute fără mari dificultăţi. În toate celelalte cazuri, instalaţiile de piroliză de 250 000—300 000 t apar mai raţionale întrucît atît problemele legate de aprovizionarea cu materii prime, cît şi desfacerea produselor rezultate sînt mai uşor de rezolvat. O altă problemă de asemenea actuală în industria petrochimică este cea a obţinerii gazului de sinteză necesar fabricării amoniacului. În această fabricaţie se manifestă în prezent două tendinţe opuse determinate de baza de materii prime existente în ţările respective. Astfel în timp ce în S.U.A., ca urmare a scăderii

rapide a rezervelor de gaze naturale, fabricația de gaz de sinteză se orientează spre benzine, în Anglia, în urma descoperirii zăcămintelor de gaze naturale din marea nordului, fabricarea gazului de sinteză axată pînă acum pe benzine se orientează spre gaze naturale. Aceste tendințe opuse au determinat pe un grup de specialiști ai firmei Maldor-Topsol să studieze problema folosirii unor hidrocarburi lichide rezultate de la reformarea primară singure sau în amestec cu gazul natural ca sursă de hidrocarburi pentru obținerea gazului de sinteză. Ca bază de calcul în studiul efectuat s-a luat în considerație o instalație de amoniac de 1000 t/zi: Cu ajutorul unui model simplificat de cinetică a descompunerii hidrocarburilor și a unei serii de computere s-a ajuns la următoarele concluzii:

— pentru obținerea unei cantități egale de gaz de sinteză în cazul folosirii benzinei lungimea reformerului este mai mică decît în cazul folosirii gazelor naturale, iar temperatura pereților țevilor poate fi ușor redusă.

— reactivitatea hidrocarburilor superioare este mai mare decît a metanului;

— introducerea benzinei în locul gazelor naturale implică modificări minore în operarea reformerului. Cu toate acestea la înlocuirea gazului metan cu benzina apar procese de cocsare care scurtează perioada de funcționare a instalației.

În cazul în care reformerul este utilizat alternativ fie pe gaze naturale, fie pe benzină, trebuie folosiți catalizatori speciali de înaltă selectivitate și pe suporți neacizi. Dacă catalizatorii nu sînt îndeajuns de activi, pentru atingerea echilibrului se ridică temperatura pe pereții țevilor reformerului situație în care au loc o concentrare a metanului în părțile mai calde formînd așa-numitele benzi fierbinți.

Oricum universalizarea instalațiilor de amoniac — respectiv proiectarea lor în astfel de condiții încît să poată funcționa fie pe benzine, fie pe gaze naturale constituie un indiciu al incertitudinii asigurării materiei prime necesare pe o perioadă îndelungată și scumpește investiția în astfel de instalații.

În acțiunea de combatere a poluării mediului înconjurător la care industria chimică contribuie pe plan mondial cu numeroase noxe, în ultimii ani s-au intensificat cercetările axate pe reducerea acestora fie prin modificarea tehnologiilor de fabricație existente, procedeul de dublu contact, dublă absorbție din industria acidului sulfuric fiind un exemplu în acest sens, fie prin elaborarea unor procedee speciale de distrugere a noxelor înainte de evacuarea acestora în mediul înconjurător.

În rîndurile de mai jos se dau cîteva exemple de procedee noi din cele recent puse la punct în străinătate.

Astfel în Finlanda s-a trecut la experimentarea într-o instalație-pilot la experimentarea unui nou procedeu de reducerea bioxidului de sulf aplicabil la toate instalațiile din care se degajă bioxid de sulf ca, de exemplu, la prelucrarea sulfurilor metalelor neferoase și la care nu există condiții economice de realizarea unei instalații de bioxid de sulf lichid sau de acid sulfuric. Reducerea bioxidului de sulf are loc la temperaturi de peste 1300°C într-un cuptor în care gazele sînt puse în contact cu o suspensie fin divizată de cărbune care circulă în cuptor în echicurent cu gazele. În afară de sulf elementar din reacție rezultă și sulfură de carbon și oxisulfură de carbon ca produse secundare. Cu ajutorul unui catalizator, compușii secundari sînt transformați în sulf elementar. Fluxul de gaze este trecut după ieșirea din cuptor printr-un filtru electric și apoi peste catalizator. Randamentul maxim de conversie al bioxidului de sulf, la sulf elementar se obține în cazul în care după reducerea cu cărbune, în amestecul de gaze, raportul dintre agenții reducători și bioxidul de sulf nereadus este de 2:1. Pentru industrializarea procedeului apar dificultăți în construcția cuptorului datorită necesității de a asigura o distribuție uniformă a particulelor de cărbune în curentul de gaze conținînd bioxid de sulf, problemă ce se află acum în studiu. După oxidarea sulfurii de carbon, gazele sînt răcite și sulful recuperat în stare topită. Procedeul prezintă interes și în cazul centralelor termoelectrice ce funcționează cu cărbune conținînd sulf.

În procesele de nitrare ale compușilor organici și în cele de oxidare cu ajutorul acidului azotic se degajă oxizi de azot pentru care firma Degussa din R. F. a Germaniei a pus la punct două procedee. În primul procedeu gazele reziduale conținînd oxizi de azot sînt spălate cu apă într-o serie de turnuri de spălare, în apele colectate adăugîndu-se în final un catalizator de oxidare care favorizează formarea acidului azotic. În final prin acest procedeu se obține o soluție de acid azotic de 45%. Procedeul menționat asigură o recuperare a oxizilor de azot într-o proporție de 95%. Cel de al doilea procedeu constă în combustia gazelor reziduale pentru oxidarea altor impurități existente în gazele reziduale. Cu acest prilej are loc și o reducere parțială a oxizilor de azot. După spălarea gazelor de alte impurități acestea sînt trecute printr-un reactor catalitic care reduce în continuare oxizii de azot la azot elementar.

Pentru distrugerea cianurilor rezultate din instalațiile electrochimice de prelucrarea zincului și a cuprului grupul Calgon din Anglia a elaborat un nou procedeu prin care acestea sînt oxidate cu ajutorul oxigenului, și în final, oxidate prin trecerea apelor reziduale peste cărbune activ impregnat cu un agent de oxidare capabil să distrugă complet ionul cian conținut în efluent.

În afara noxelor provocate de industrie o importantă sursă de noxe o constituie gunoaiele menajere mai ales în țările cu un procent ridicat de populație în mediul urban. Astfel în cazul Elveției unde peste 70% din populație este deservită de servicii de salubritate publică și unde în ultimii doi ani aceste servicii s-au extins simțitor, problema unor instalații de incinerare a gunoaielor solide a căpătat o amploare deosebită. În prezent, în Elveția există 59 de instalații de incinerare care deservesc 4,2 milioane oameni. Dintre acestea majoritatea sînt instalații de incinerare cu recuperarea căldurii. Deși aceste instalații sînt mai costisitoare decît alte metode de evacuarea și distrugerea gunoaielor solide, necesitatea prevenirii poluării apelor din rîuri și a celor subterane a impus introducerea acestei metode. Trebuie menționat faptul că în Elveția instalațiile de încălzire folosind numai produse petroliere, și nu cărbuni, cenușa nu figurează printre deșeurile menajere din orașe. Cantitatea de gunoaie atinge 250 kg/an pe cap de locuitor și se apreciază că aceasta va crește în medie cu 2% pe an ca urmare a creșterii consumului de ambalaje. Experiența acumulată de firmele elvețiene constructoare de instalații de incinerare a permis ca acestea să furnizeze astfel de instalații și în alte țări. În anul 1970 s-au furnizat pentru Tokio patru instalații de incinerare cu o capacitate de 300 t/24 ore. Alte instalații de aceleași capacități sînt în prezent în funcțiune la Frankfurt, la Haga, la Tokio, la Nürenberg, la Basel și la Montreal. Unele din instalații sînt echipate cu secții pentru separarea uleiurilor prin decantare și pentru separarea produselor ușor fusibile. Toate instalațiile sînt echipate cu dispozitive pentru dizolvarea cenușei și cu filtre electrice și cicloane pentru desprăfuirea gazelor rezultate din combustie. De asemenea, ele sînt echipate cu recuperatoare de căldură și cu turbogeneratoare. O problemă importantă în aceste instalații o constituie pregătirea deșeurilor înainte de combustie. Ele sînt supuse unui proces de destrămare și măcinare și apoi distribuite uniform într-un cuptor special proiectat în acest scop. Firmele elvețiene au instalat dezintegratoare speciale pentru sfărîmarea deșeurilor menajere nu numai în cadrul instalațiilor de incinerarea gunoaielor construite de acestea, ci și pentru alte instalații de incinerare ce au fost recent puse în funcțiune la Londra și la Birmingham. Aceste dezintegratoare sînt echipate cu șapte cuțite fixe și șase cuțite mobile acționate hidraulic și au o capacitate de prelucrare de 150 m³/oră. Ele sînt atît de puternice încît pot distruge frigidere, mașini de gătit, mașini de spălat mobilă și orice alte obiecte de uz casnic ce pot deveni la un moment dat deșeuri. Este interesant de semnalat faptul că în cazul în care aceste deșeuri au o compoziție relativ constantă și conțin în proporții ridicate substanțe combustibile, instalațiile de incinerare devin adevărate termocentrale.

În acest sens este de menționat o instalație de incinerare construită la Milano alcătuită din două linii tehnologice avînd fiecare cîte 200 t/24 ore. Căldura recuperată este transformată în energie electrică care, debitată în rețea acoperă consumul a 85 000 locuitori.

În R. F. a Germaniei s-au pus la punct procedee pentru incinerarea unor nămoluri rezultate de la prelucrarea apelor reziduale. În acest sens, firma Lurgi a pus la punct un procedeu ce a început să fie utilizat din anul 1969 în care căldura degajată și recuperată servește la o uscare preliminară a nămolurilor. Combustia nămolurilor decurge la temperatura de 850°C, iar gazele de combustie după ce sînt răcite la 300°C cu ajutorul unor recuperatoare de căldură, sînt trecute printr-un filtru electrostatic care nu permite eliminarea în atmosferă a unei cantități de cenușă mai mare de 150 mg/Nm³.

Uniunea Sovietică cooperează cu Iranul la construirea în Iran a unei fabrici de poliizopren, cu o capacitate de 60 000 t/an. Aproape 55 000 t/an din produsul finit va fi exportat în U.R.S.S. în cadrul contractului de colaborare privind şi alte procedee de fabricaţie.

★

Există în U.R.S.S. planuri pentru crearea unui sistem central de aprovizionare cu gaz metan. Acest sistem va fi dirijat de către o centrală cu cele mai moderne instalaţii E D V, realizîndu-se astfel o aprovizionare raţională cu gaz metan, atît a U.R.S.S. cît şi a statelor — parteneri şi a statelor din vest.
Problema cea mai dificilă este construcţia reţelei de conducte, care va transporta gazul din Siberia de Vest în Europa. Zăcămintele de gaz metan din Siberia — ţinutul Tjumen, Orenburg şi Turkmenia — vor livra în anii viitori o importantă parte din gazul metan suplimentar.
Planul cincinal al U.R.S.S. prevede creşterea producţiei de gaz metan de la 212 miliarde m^3 în 1971 la 300—320 miliarde m^3 în 1975.

★

În Jugoslavia, la Pancevo, a început construcţia unui nou complex petrochimic, care va costa circa 117,6 mil. dolari din care 40 mil. echipament din import.
Dintre obiectivele mai importante ce urmează a se realiza în cadrul acestui complex se menţionează: o instalaţie de piroliză a gazolinei de 150 000 t/an, o fabrică de policlorură de vinil de 40 000 t/an, două fabrici de polietilenă cu capacitate anuală de 95 000 t. Investiţiile urmează să se termine în 1975.

★

În Ungaria în cadrul combinatului de la Borsod se construieşte în cooperare cu firma engleză Chinoin Pharmaceutical Factory o instalaţie pentru producerea anuală a 5 000 t fosgen, cu perspectiva ca în viitor să se tripleze.

★

În Australia la Smithfield este în construcţie o fabrică de produse farmaceutice ce se realizează cu ajutorul tehnic al firmei Ciba-Geigy Ltd.
Investiţiile se ridică la 4 mil. dolari australieni. Darea în funcţiune va avea loc în 1974.

★

În Brazilia la Lafta a intrat în funcţiune în luna octombrie 1972 o instalaţie pentru producerea anuală a 20 000 t propilenglicol.
Costul investiţiei a fost de 7,5 mil. dolari.

★

La Osaka-Japonia, societatea Lion Armour a terminat construcţia primei instalaţii de 100 t/lună pentru fabricarea etilen bisamidei.
Produsul se foloseşte în special ca lubrifiant pentru răşinile turnate, la prelucrarea metalelor, la modificarea luciului suprafeţei cauciucului şi vopselelor.

★

În Japonia la Tokuyama City a fost dată în producţie cea de-a doua fabrică din lume de obţinere a isopropanolului prin hidratare directă, după un procedeu pus la punct de Tokuyama SodaCo.
Reacţia, în fază lichidă, a propilenei cu apa în prezenţa unui catalizator unic are loc cu un randament de transformare în izopropanol de peste 60%. Selectivitatea reacţiei este mai mare de 98%.
Capacitatea proiectată a instalaţiei este de 30 000 t/an şi a fost atinsă repede fără probleme deosebite. Produsul obţinut este de calitate superioară, conţinutul în acizi şi aldehide este foarte mic în comparaţie cu izopropanolul fabricat după metoda convenţională.

★

În Japonia la Kikomota a fost dată în producţie o fabrică de polieteri cu o capacitate anuală de 10 000 t.
Investiţiile s-au ridicat la circa 1 200 mil. yeni.
În cursul anului 1971 în cadrul aceluiaşi complex a început să producă şi o instalaţie de toluen diizocianat cu o capacitate de 10 500 t/an.
Tot aici este în curs de realizare avansată şi o fabrică de poliuretani.

★

Societatea Compagni Française de l'Azote construieşte la Le Havre cea de a doua instalaţie pentru producerea fosfatului monoamoniacal după procedeul Minifos aparţinînd firmei engleze Fisons.
Capacitatea de producţie este de 400 t/zi şi urmează să intre în funcţiune în 1973. Aceasta este a cincisprezecea unitate de acest fel din lume.

★

Fabrica de tripolifosfat de sodiu cu o capacitate de 75 000 t/an ce urma a se construi în Belgia la Anvers de către firmele UCB şi Solvay, a fost amînată ca urmare a controverselor din ce în ce mai accentuate în ceea ce priveşte folosirea fosfaţilor în componenţa detergenţilor.
Instalaţia de la Ostend aparţinînd aceleiaşi societăţi a fost mărită, fără nici o dificultate, de la 35 000 t/an la 42 000 t/an şi este prevăzut a se dezvolta în continuare la 50 000 t/an.

★

În Franţa la Catenoy se construieşte o instalaţie de alchilare a fenolilor cu o capacitate anuală de 2 000—3 000 t.
Aici se vor produce meta şi para crezoli izobutilaţi folosiţi ca antioxidanţi în industria petrolului, cauciucului şi maselor plastice.
De asemenea în această instalaţie se vor fabrica metacresol şi para-terţiarbutilfenol puri.

★

În Japonia în cadrul fabricii de la Amagasaki a început să producă o instalaţie nouă de acid oleic cu o capacitate anuală de 1 000 t.
Aplicînd procedeul Lurgi de fabricare, rezultă un produs pur şi datorită reciclării agentului de udare se afirmă că aceasta este calea cea mai economică de producere a acidului oleic.
Produsul finit este solicitat din ce în ce mai mult la fabricarea plastifianţilor, agenţilor de flotare, aditivilor, răşinilor alchilice etc.

★

În Republica Federală a Germaniei la Cologne Societatea Esso Chemie GmbH construieşte o instalaţie pentru producerea răşinilor pe bază de hidrocarburi de tipul Escorez, din seria 1 000, 3 000, 5 000 şi 8 000.
Capacitatea de producţie este de 25 000 t/an şi urmează să intre în funcţiune în a doua jumătate a anului 1973.

★

În Canada la Varennes lîngă Montreal Societatea Hercules construieşte prima fabrică de polipropilenă din această ţară cu o capacitate anuală de 68 000 t. Propilena — materie primă — va fi pusă la dispoziţie de rafinăria existentă în aceeaşi împrejurime.
Este prevăzut ca în viitor capacitatea de producţie să se dezvolte pînă la 227 000 t/an polipropilenă.

★

Combinatul de sodă calcinată de la Janikowa — Polonia, urmează să-şi mărească capacitatea cu peste 60% astfel că pînă la sfîrşitul planului cincinal să ajungă la 500 000 t/an. O parte din utilaje vor fi importate din Republica Democrată Germană, valoarea contractului ridicîndu-se la 3 mil. ruble.

★

În Polonia la Ostrow a început construcţia unei fabrici pentru prelucrarea gazelor naturale. Utilizînd echipament din Anglia, pentru purificare la temperatură joasă, instalaţia va avea la sfîrşitul anului 1974 o capacitate de 80 000 m^3 metan/oră urmînd ca pînă în 1975 să se dubleze.
Gazele prelucrate în această fabrică, provin din zăcămîntul din regiunea Niz Polski şi conţin cantităţi mari de azot şi alte elemente ce trebuiesc separate.

★

Shell Francaise a însărcinat firma Badger France cu proiectarea şi construcţia unei instalaţii pentru producerea a 80 000 t/an uleiuri lubrifiante naftenice. Noua instalaţie va fi construită pe terenul rafinăriei Petit-Couronne (Normandia). Baza de proiectare a fost dezvoltată în strînsă colaborare cu sectoarele tehnice ale firmei Shell din Ţările de Jos şi Franţa.

★

Actualmente în Japonia se produce bisfenol doar de către o singură firmă. Instalaţia are o capacitate de 4 200 t/an şi lucrează conform procedeului firmei „Hoober Chemical Corp.", S.U.A. Aproximativ 60% din producţia totală este preluată pentru obţinerea răşinilor epoxidice şi a policarbonatului.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Tehnica fracţiunilor congelate pentru cercetarea suspensiilor şi emulsiilor. Sisteme disperse, ale căror fază exterioară este lichidă, au un rol important în multe domenii (tehnica vopselelor şi acoperirilor, protecţia plantelor, farmacie etc.). Pentru aplicabilitatea acestor sisteme, de însemnătate primordială este dispoziţia particulelor în lichid, în special starea de agregare. De asemenea, mărimea particulelor, repartiţia mărimii acestora, forma şi structura particulelor influenţează aplicabilitatea sistemelor disperse. Ca urmare, stabilirea acestor parametri prezintă deosebit interes.
Scopul lucrării este elaborarea unei posibilităţi preparative care să permită determinarea prin microscopie electronică a cît mai multor din parametri menţionaţi. Prin acest procedeu, care permite viteze mari de răcire, se poate determina, fără alte mijloace auxiliare, dispoziţia particulelor în lichide, în special starea lor de aglomerare. De asemenea, mai pot fi constatate mărimea particulelor, forma lor şi, uneori, structura. Procedeul a fost aplicat cu succes de autori la cercetarea în serie a unor suspensii şi emulsii cu fază internă foarte viscoasă. El este adecvat şi pentru studiul unor obiecte biologice.

Menold, R., Lüttge, B., Kaiser, W. şi Schmidt, A., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 21, oct. 1972, p. 1 226–1 231.

Spectrometria de masă a derivaţilor cloruraţi ai toluenului. Deoarece studierii, prin spectrometrie de masă, a derivaţilor cloruraţi ai toluenului îi sînt consacrate relativ puţine lucrări, au fost cercetate influenţa numărului atomilor de clor şi a poziţiei substituentului din nucleu asupra spectrelor de masă şi au fost determinate: secţiunile relative de ionizare a moleculelor cu electroni şi coeficienţii de sensibilitate ai derivaţilor cloruraţi ai toluenului (*o*-, *m*-, *p*-clortolueni, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-diclortolueni, 2,3,6-, 2,4,6-, 2,3,4-, 2,4,5-triclortolueni, 2,3,4,5-tetraclortoluen şi 2,3,4,5,6-pentaclortoluen). Procesul de descompunere principal la bombardarea cu electroni în toate cazurile este ruperea atomului de clor de molecula-ion şi formarea unui ion stabil $(M—Cl)^+$ avînd structura ionului de tropiliu pentru monoclorderivaţii toluenului şi a ionului de tropiliu substituit pentru toţi ceilalţi derivaţi.
Stabilitatea clorderivaţilor toluenului la bombardarea cu electroni este destul de mare. În seria clorderivaţilor studiaţi există o creştere a valorii secţiunii relative de ionizare la introducerea atomilor de clor în nucleu. În cazul izomerilor, între valorile raportului secţiunilor faţă de cea a toluenului şi între valorile coeficienţilor relativi de sensibilitate există diferenţe sensibile.

Krasnoşek, A. P., J. Org. Him. **8**, nr. 10, oct. 1972, p. 2 100–2 103.

Spectrele IR ale catalizatorilor şi moleculelor adsorbite. 16. Adsorbţia acetonei pe oxizi ai aluminiului, nichelului şi titanului şi pe amestecuri ale acestora. Se caută elucidarea caracterului interacţiunii unuia din produsele dehidrogenării izopropanului, respectiv acetona, cu suprafaţa γ-Al_2O_3, TiO_2 şi NiO-TiO_2 (conţinînd 23 şi 80% NiO). Adsorbţia acetonei s-a studiat folosind metoda spectrală în intervalul 20—400°C. Pe suprafaţa catalizatorilor, acetona formează complecşi cu legătură donor-acceptoare, cu legătură de hidrogen şi cu structura carbonat-carboxilat.
Tăria legăturii donor-acceptoare, formată ca urmare a reacţiei perechii de electroni neparticipanţi ai oxigenului acetonei cu orbitalul liber al ionului metalului de pe suprafaţa catalizatorului, depinde de natura metalului şi se modifică în ordinea $Al_2O_3 > TiO_2 > NiO$. Pe suprafaţa oxidului de aluminiu, acetona formează două tipuri de complecşi.

Daniuşevskii, V. I., Lafer, L. I., Iakersov, V. I. şi Rubinştein, A. M., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 10, oct. 1972, p. 2 151-2 155.

Cinetica oxidării etilenei catalizată de argint. Etilena este oxidată cu uşurinţă cu un catalizator de argint produsele acestei reacţii fiind oxidul de etilenă şi bioxidul de carbon. Pentru urmărirea cineticii acestei reacţii, autorii s-au folosit de un reactor diferenţial. S-a lucrat pentru conversii mici de etilenă, însă pentru efectele inhibitoare ale compuşilor studiaţi plus modificările produse în activitatea catalitică a fost necesară o procedură specială pentru obţinerea unor date cinetice concludente. Influenţa diverşilor inhibitori — bioxid de carbon, apă, oxid de etilenă şi dicloretilenă-asupra vitezelor de formare a oxidului de etilenă şi a bioxidului de carbon a fost urmărită la mai multe presiuni parţiale ale reactantului. De asemenea, a fost urmărită influenţa oxigenului pe o gamă largă de presiuni parţiale. S-a constatat că viteza de formare a bioxidului de carbon şi a oxidului de etilenă trece printr-un maxim la creştere a presiunii de oxigen. Influenţele inhibitoare ale bioxidului de carbon şi apei sînt reversibile rapid pe cînd cele ale oxidului de etilenă şi dicloretilenei sînt numai slab reversibile.
Rezultatele obţinute nu sînt în deplină concordanţă cu expresiile de viteză Langmuir-Hinshelwood.

Metralf, P. L. şi Harriott, P., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**, nr. 4, oct. 1972, p. 478–484.

Ecuaţie cinetică dependentă de temperatură pentru oxidarea catalitică a bioxidului de sulf. A fost efectuat un studiu experimental în vederea obţinerii unor date cinetice cu privire la oxidarea catalitică a bioxidului de sulf folosind doi catalizatori comerciali de pentoxid de vanadiu (tipurile 11 şi 210 Monsanto). S-a lucrat la temperaturi între 450 şi 580°C şi cu o gamă variată de compoziţii. Din datele de conversii pentru fiecare din cei doi catalizatori studiaţi precum şi pentru un catalizator otrăvit studiat de alt, cercetător în 1966, au fost derivate corelaţii dependente de temperatură, sub o nouă formă de expresie cinetică. Aceste corelaţii sînt mai adecvate decît corelaţiile derivate pentru fiecare temperatură în parte.
Lucrarea are 40 de referinţe bibliografice.

Harris, J. L. şi Norman, J. R., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**, nr. 4, oct. 1972, p. 564–573.

Procedură de evaluare a catalizatorilor de cracare. Cracarea catalitică se caracterizează prin pierderea rapidă a activităţii catalizatorului la întrebuinţare. Ca urmare, pentru a caracteriza în mod adecvat activitatea unui catalizator de cracare este necesar de a se stabili atît activitatea lui intrinsecă, cît şi viteza de pierdere a activităţii sale. Diferite tipuri de catalizatori se deosebesc prin aceste proprietăţi şi au diferite curbe de scădere a activităţii.
În lucrare se prezintă o procedură relativ simplă pentru evaluarea catalizatorilor de cracare. În special s-a dezvoltat şi liniarizat un model cinetic pentru activitatea catalitică. Este prezentată verificarea experimentală atît a activităţii intrinsece, cît şi a vitezei de pierdere a activităţii. Între constantele estimate prin procedură liniară şi cele obţinute prin proceduri neliniare s-a stabilit o bună concordanţă atunci cînd erorile experimentale au fost minime.
S-a definit activitatea relativă a unui catalizator şi s-a arătat că este o funcţie a duratei procesului.

Gustafson, W. R., Ind. Eng. Chem., Process. Des. Develop. **11**, nr. 4, oct., 1972, p. 507–512.

Mărirea stabilităţii catalizatorului de hidroclorurare a acetilenei. La fabricarea clorurii de vinil prin hidroclorurarea acetilenei în faza gazoasă se foloseşte drept catalizator clorura mercurică depusă pe cărbune activ. S-a urmărit elucidarea dependenţei activităţii şi stabilităţii catalizatorului de proprietăţile acido-bazice ale suportului sării catalitice.
Cercetările au fost conduse în trei direcţii: studierea proprietăţilor catalizatorilor în cazul adăugării de baze Lewis la suport; sinteza grupelor electronodonoare direct pe suprafaţa cărbunelui activ prin nitrare şi reducerea grupelor nitro formate, pregătirea catalizatorului şi experimentarea lui în reacţia de hidroclorurare; cercetarea proprietăţilor catalizatorilor pe bază de suporţi sintetici, care conţin pe suprafaţă grupe de atomi cu electroni neparticipanţi.
Experimentările de laborator şi industriale au confirmat dependenţa activităţii şi stabilităţii catalizatorului de bazicitatea suportului. Cea mai mare creştere a perioadei de funcţi-

onare şi a productivităţii catalizatorului a fost în cazul depunerii pe suport de clorhidrat de guanidină ($pKa = 13,6$), precum şi în cazul folosirii de suport modificat conţinînd pe suprafaţă grupe electronodonoare.

Panfilov, A. A., Skorniakov, V. P., Şeglova, G. G. şi Gelbstein, A. I., Him. Promîşl., nr. 10, oct. 1972, p. 739–741.

Oxidarea catalitică a *p*-xilenului în prezenţa unui amestec de săruri de cobalt şi mangan. S-a studiat influenţa compoziţiei catalizatorului format din săruri de Co şi Mn asupra cineticii reacţiilor care au loc la oxidarea *p*-xilenului. Condiţiile au fost: temperatura 150°C, presiune 20 kg/cm², în prezenţă de acetat de Co şi Mn cu adaos de promotor (bromură de amoniu).

Se dau curbele cinetice de modificare a concentraţiei produselor intermediare (aldehidă *p*-toluică, acid *p*-toluic, *p*-carboxibenzaldehidă, alcool *p*-toluic, acid tereftalic, *p*-metilbenzilacetat, acid benzoic).

S-a constatat apariţia unui efect sinergetic, care este mai accentuat în primul stadiu al procesului.

Scăderea concentraţiei totale a catalizatorului în amestecul de reacţie la mai puţin de jumătate nu a dus la o modificare a caracteristicilor curbelor cinetice. Apariţia unei activităţi catalitice diferite în diversele faze ale reacţiei de oxidare este probabil legată de formarea unor complecşi ai catalizatorului cu produsele de oxidare, deosebindu-se ca structură şi ca atare şi în ceea ce priveşte capacitatea de iniţiere a reacţiei.

Alecsandrov, V. N., Homin, V. V., Ghitis, S. S. şi Golubev, G. S., Neftehimiia, **12**, nr. 5, sept. – oct. 1972, p. 737–739.

Studierea adsorbţiei alcoolului alilic pe catalizatori de paladiu. Adsorbţia substanţelor organice pe suprafaţa degazată a catalizatorilor din grupa platinei este însoţită, de obicei, de procese de dehidrogenare, hidrogenare şi descompunere.

Substanţa chimiosorbită nehidrogenabilă formată se adsoarbe pe catalizator şi blochează o parte din suprafaţa acestuia.

Folosind metodele curbelor galvanostatice de încărcare şi a curbelor i -φ potenţiodinamice ridicate în zona fazei -α, s-a putut aprecia gradul de acoperire a suprafeţei diferitelor probe de catalizator de Pd (Pd-B, negru de Pd, Pd spongios) cu particule nereduse chimisorbite.

Adsorbţia alcoolului alilic pe Pd este însoţită de procese de dehidrogenare şi hidrogenare (cu formare de acroleină, aldehidă propionică şi alcool propilic), precum şi reacţii de descompunere (cu formare de radicali conţinînd oxigen şi resturi de hidrocarbură). Catalizatorul de Pd-B a prezentat o acţiune de izomerizare şi descompunere mai mare ca negrul de Pd.

Varuşenko, V. M., Bogdanovskii, G. A., Kuzmiceva, L. N. şi Polkovnikov, B. D., Izv. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 10, oct. 1972, p. 2 326–28.

INGINERIE CHIMICĂ

Contribuţie la cristalizarea în vid în tehnică. La cristalizarea sărurilor din soluţii pentru creşterea cristalelor este de o deosebită importanţă ca scăderea de temperatură din aparatura de cristalizare să nu depăşească domeniul metastabil, întrucît aceasta poate conduce la o germinaţie care cauzează o puternică mărire a suprafeţei masei cristaline. Rezultatele experimentale au dovedit influenţa puternică pe care o are suprafaţa particulelor mici asupra creşterii cristalelor. De aceea, pentru menţinerea unei anumite căderi de temperatură în domeniul de suprasaturare, la instalaţiile de cristalizare în vid, în special pentru domeniul de răcire 30—0°C, este necesară o suprafaţă suficientă de evaporare.

În lumina acestor considerente a fost dezvoltat un cristalizator în vid, a cărui descriere se prezintă. Sînt indicate măsurile care trebuie luate în practică şi concentraţia în cristale necesară pentru declanşarea suprasaturării în aşa mod, încît să se realizeze o creştere determinată a cristalelor.

Ebner, K., Chem. Ing. Tech. **44**, nr. 22, oct. 1972, p. 1 257–1 262.

Calculul uscării produselor udate cu apă într-un turn de pulverizare. După indicaţiile unei metode de calcul pentru un turn de pulverizare care lucrează ca răcitor prin pulverizare, se tratează cazul unui turn de pulverizare care lucrează ca uscător prin pulverizare. Sînt prezentate metode pentru calcularea căderii libere în aer circulant, într-un turn de pulverizare, a unor particule sferice, care conţin apă şi un solid insolubil, precum şi pentru determinarea evaporării acestor particule.

Sînt date exemple de calcul pentru turnuri de pulverizare cu curent într-un sens şi contracurent şi circulaţie diferită de aer.

Stein, W. Al., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 22, oct. 1972, p. 1 241–1 246.

Controlul automat al concentraţiei catalizatorului de nichel în procesele de hidrogenare în fază lichidă. Hidrogenarea în fază lichidă a multor substanţe organice are loc în prezenţă de catalizator fin divizat, aflat în suspensie. Întrucît activitatea catalizatorului scade în timp, acesta transformîndu-se în inert, care se înlocuieşte cu catalizator proaspăt, este necesară o măsurare sistematică a concentraţiei de nichel din zona de reacţie.

S-a experimentat un aparat pentru controlul concentraţiei nichelului în limitele 20—200 g/l, în procesul de obţinere a apei oxigenate prin metoda antrachinonei.

Este prezentată şi se descrie schema de principiu a aparatului şi se dă curba de echilibru a acestuia.

Se indică avantajele pe care le prezintă acest aparat faţă de alte aparate utilizate în acest scop, descrise în literatură.

Gusev, V. A., Emelianov, E. M., Frangulian, L. A. şi Franciuk, V. I., Him. Promîşl., nr. 10, oct. 1972, p. 783–784.

Utilizarea titanului în construcţia de instalaţii. Titanul este materialul de construcţie realmente nou, pus la dispoziţia industriei chimice în ultimii 25 de ani. Deşi extrem de răspîndit în scoarţa terestră, obţinerea sa este dificilă datorită extremei reactivităţi în formă topită. El a devenit interesant doar cînd cererea a crescut enorm datorită raportului ridicat rezistenţă la temperaturi înalte/greutate, util în construcţia de avioane, ceea ce l-a făcut relativ disponibil.

Datorită formării unui strat subţire, dur şi foarte aderent de oxid extrem de inert, titanul prezintă o remarcabilă rezistenţă la coroziune, în special în mediu oxidant (acizii azotic, clor umed, soluţii de clor, cloruri, compuşi organici, apă de mare, soluţii saline etc.), deşi cu unele excepţii (acid oxalic, formic); cu ajutorul inhibitorilor sau prin pasivare anodică, titanul rezistă la acizii sulfuric, clorhidric, fosforic, clor uscat, metanol uscat, acid azotic fumans, acizii oxalic şi formic). Titanul nu rezistă la soluţii conţinînd fluoruri. În construcţia de utilaje chimice se utilizează în special pentru schimbătoare de căldură. Scăderea sensibilă a preţului titanului, cu circa 60%, în ultimii 10 ani face să se prevadă creşterea utilizării sale în special în domeniul schimbătoarelor de căldură, îndeosebi pentru apă de mare, vase, conducte, pompe, ventile pentru procese chimice folosind catalizator pe bază de cloruri şi lucrînd la temperaturi ridicate (de exemplu, obţinerea acetaldehidei din etilenă în prezenţă de clorură de cupru).

Mac Donald, D., Proc. Engng., oct. 1972, p. 86–88.

CHIMIE ANORGANICĂ

Formarea argintului metalic în zeoliţi în formă argint. Zeoliţii sînt catalizatori eficace în multe reacţii organice, activitatea lor fiind mai mare decît aceea a catalizatorilor silice-alumină convenţionali. S-a constatat că mulţi cationi de metale de tranziţie ca Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cd^{2+} Cr^{3+}, încorporaţi în zeolit, sînt reduşi la metal cînd zeolitul respectiv a fost folosit drept catalizator în reacţia de cracare a cumenului.

În lucrare au fost studiate cristalitele de argint din zeoliţi în formă argint. Argintul în stare zerovalentă a rezultat prin reducerea ionilor de argint, pe trei căi: încălzire în curent de heliu peste 600°C; reducere cu hidrogen; tratare cu alchilbenzeni sau alcooli peste 300°C. S-a constatat că prin reducerea zeolitului Ag (31,6%)-Na-Y_{4-6} după procedeele indicate, cristalitele de argint rezultate au mărimile: 150—400, 150—200 şi 200—300 Å. Zeolitul a trecut într-o formă decationizată în care argintul este dispersat.

Formarea cristalitelor de argint în zeoliţi în formă argint, cu reducerea de către hidrocarburi, mai ales cumen, şi alte substanţe, a fost studiată prin analiza de difracţie de raze X.

Tsutsumi, K. şi Takahashi, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 8, aug. 1972, p. 2 332–2 337.

Transformarea structurală a oxihidroxizilor ferici și activitatea lor față de bioxid de sulf. Bioxidul de sulf în atmosferă accelerează coroziunea fierului. Diferiți oxizi și oxihidroxizi de fier care alcătuiesc produsele de coroziune ale fierului au rol important în procesul de coroziune și determină proprietățile fizice și chimice ale suprafețelor metalelor corodate. Pentru lămurirea mecanismului accelerării coroziunii este deci interesantă studierea interacțiunii bioxidului de sulf cu asemenea compuși oxidați.

Au fost studiați, prin determinarea izotermelor de adsorbție, α-, β- și γ- FeOOH calcinați la temperaturi peste 500°C, în vederea urmăririi reactivității bioxidului de sulf. S-a constatat că, pentru fiecare din oxihidroxizi cantitatea de bioxid de sulf adsorbit pe unitate de suprafață descrește în măsura transformării în α-FeOOH. La temperaturi sub 200°C, această cantitate este mai mare la β-FeOOH decît la α- sau γ-FeOOH. Pe bază de analiză termogravimetrică s-a observat că pierderea în greutate la β-FeOOH, la încălzire, este mai mare decît valoarea teoretică corespunzătoare deshidratării grupelor hidroxil. Analiza cu raze X și determinarea conținutului de clor indică faptul că β-FeOOH conținînd clor este transformat prin încălzire în α-Fe_2O_3, cu eliminare de clor, la temperaturi mai ridicate decît ceilalți oxihidroxizi. Pierderea de mai multă greutate și reactivitatea mai ridicată față de bioxid de sulf observate la β-FeOOH este interpretată în legătură cu structura cristalină mai deosebită a acestui oxihidroxid.

Ishikawa, T. și Inouye, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 8, aug., 1972, p. 2 350–2 354.

CHIMIE ORGANICĂ

Sintezele unor hidrazide de amino-acizi-metil și dimetil substituite, agenți citotoxici potențiali. Hidrazidele amino-acizilor substituite cu radicali alchili, aralchil, aliciclic sînt agenți terapeutici valoroși. Aceste substanțe sînt inhibitori de aminooxidaze, unele din ele manifestă activitate antidepresivă.

Întrucît pînă în prezent, din seria de compuși nu au fost menționați derivații metil- sau dimetilsubstituiți, autorii s-au ocupat cu sinteza acestora.

N^1-Aminoacil-N^2,N^2-dimetilhidrazinele au fost sintetizate din N-benziloxicarbonilaminoacizi prin cuplarea grupelor carboxil libere cu dimetilhidrazine asimetrice, în prezență de diciclohexilcarbodiimidă. În cazul acizilor dicarboxilici, s-a pornit de la esterii monobenzilici corespunzători sau de la sărurile lor cu diciclohexamină. Grupele blocante s-au îndepărtat prin hidrogenare catalitică în prezență de Pd depus pe cărbune. În modul acesta au fost preparate și două dipeptide. N^1-Aminoaril-N^2-metilhidrazinele și dipeptidele respective au fost sintetizate prin condensarea reducătoare a aminoacidului N-protejat sau hidrazidelor peptidelor cu formaldehidă, în prezența catalizatorului PtO_2. Drept grupe N-protectoare s-au folosit *p*-toluensulfonil sau terț-butiloxicarbonil, care nu sînt afectate de hidrogenare catalitică.

Substanțele sintetizate au fost cercetate în privința activității lor față de tumori transplantabile. Cu dozele folosite s-a constatat numai o activitate antitumorală marginală, care nu depășește 50% inhibare de creștere.

Szekerke, M. și Szende, B., Acta Chim. Arad Sci. Hung., **74**, nr. 3, 1972, p. 371–381.

Studii de sinteză cu privire la micobactine. II. Formarea unor unități de acid micobactin-hidroxamic prin sinteza din ester malonic. Micobactinele conțin două tipuri de unități de acid hidroxamic derivate din (S)-6-(N-hidroxi)-lisină. La sinteza unităților de acid micobactin-hidroxamin din 6-(N-hidroxi)-lisină, prezintă importanță protejarea adecvată a compusului, de exemplu cu derivați ai ftalimidei.

Sinteza diclorhidratului de 6-(N-hidroxi)-lisină și a unor compuși înrudiți a fost realizată prin alchilarea dietilftalimidatului cu 1,4-dibrombutan, cînd rezultă dietil-5-brom-1-ftalimidopentan-1,1-dicarboxilat. Acest compus este apoi transformat în nitro-derivatul corespunzător; concomitent se produce și o ciclizare la dietil-1-(2'-carboxilbenzoil)-piperidin-2,2-dicarboxilat.

Sînt discutate etapele sintezei și modalitățile de evidențiere a compușilor.

Black, D. St. C., Brovn, R. F. C. și Wade, A. M., Aust. J. Chem., **25**, nr. 10, oct. 1972, p. 2 155–2 160.

Mecanismul oxidării propenei la presiuni ridicate. Se propune o schemă tip lanț de radicali pentru reacția de oxidare a propenei la presiuni ridicate (2—11 ata), bazată pe următoarele rezultate experimentale: cantitățile de oxid de propenă și acetaldehidă formate sînt apropiate; adăugarea la amestecul inițial a acetaldehidei nu modifică randamentul în oxid de propenă; raportul acetaldehidă/oxid de propenă se modifică puțin cu variația presiunii. În schema propusă sînt incluse două căi de reacție a radicalului alilic, respectiv adiția la oxigen sau la propenă. Aldehidele se obțin prin izomerizarea și descompunerea radicalilor $C_3H_5O_2$ și $C_3H_5C_3H_6O_2$ (rezultați în urma reacției radicalului alilic, C_3H_5, cu oxigenul și propena). Oxidul de propenă se obține din reacția: $C_3H_5O_2 + C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O + C_3H_5O$.

Dependența presiunii de raportul acetaldehidă/oxid de propenă, calculată pe baza schemei propuse, s-a dovedit a fi apropiată de cea experimentală.

Arțis, E. S., Evzerihin, E. I., Poliak, S. S. și Stern, V. I. Kinetika i Kataliz, **13**, nr. 5, sept. – oct. 1972, p. 1 119–1 125.

Decarboxilarea oxidativă a acidului *m*-toluic la cresoli. În ultimii ani a crescut mult necesarul de izomeri puri ai cresolului, folosiți ca materie primă pentru fabricarea de ierbicide, antioxidanți, plastifianți, materiale plastice etc.

S-a studiat decarboxilarea acidului *m*-toluic la *o*- și *p*-cresoli folosind drept catalizatori o sare a cuprului bivalent (ca toluat) și oxid de mangan.

S-a stabilit influența oxidului de mangan, a temperaturii (220—260°C), a debitului de aer, a debitului de apă (1—3 ml/min. mol acid) asupra reacției de oxidare.

În reacția de decarboxilare oxidativă a acidului *m*-toluic se formează un amestec de *o*- și *p*-cresol al cărui randament total este de circa 80%.

Transformarea acidului *m*-toluic în cresoli este caracterizată de formarea unei cantități însemnate de rășini. Cantitatea de produse polimerizate și policondensate poate fi redusă prin menținerea unei concentrații constante de acid *m*-toluic în masa de reacție, precum și lucrînd după o schemă ciclică cu o hidroliză suplimentară a toluaților de crezil.

Diacerko, N. L., Harlampovici, G. D. și Ilina, L. K. Neftehimiia, **12**, nr. 5, sept – oct. 1972, p. 762–765.

Transformarea 1,3- și 1,4-ciclohexadienei în prezența catalizatorilor cu schelet de cobalt și nichel. S-a studiat transformarea ciclohexadienelor în prezența catalizatorilor cu schelet de Ni și Co, în condiții blînde, în prezența hidrogenului și în atmosferă inertă.

Atît Ni, cît și Co, la temperatura de 20°C, catalizează transformarea cicloolefinelor. În amestec reacționează în primul rînd 1,3-ciclohexadiena, apoi 1,4-ciclohexadiena, iar ultima, ciclohexena formată.

În prezența hidrogenului, pe ambii catalizatori, 1,3-ciclohexadiena se disproporționează și se hidrogenează cu formare de ciclohexenă. Diena neconjugată se hidrogenează și ea, dar disproporționarea practic nu are loc. În atmosferă de azot se disproporționează ambele ciclohexadiene.

În condițiile hidrogenării, cu creșterea cantității catalizatorului de Ni, crește mărimea raportului de disproporționare/hidrogenare, probabil ca urmare a scăderii concentrației hidrogenului pe catalizator și creșterii suprafeței catalizatorului libere de hidrogen, pe care poate avea loc dehidrogenarea dienei.

Freidlin, L. H., Popova, I. L. și Dadze, T. P., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 10, oct. 1972, p. 2 204–2 207.

Transformarea formaldehidei pe oxid de aluminiu. S-a urmărit studierea influenței reacției Cannizzaro-Tișcenko asupra selectivității reacției de obținere, într-o singură treaptă, a izoprenului din formaldehidă și izobutenă. Pentru aceasta s-a studiat transformarea soluției apoase de formaldehidă, în fază de vapori, pe oxid de aluminiu.

S-a studiat influența temperaturii în intervalul 100—460°C asupra conversiei totale a formaldehidei și a randamentului în produsele de reacție: metanol, acid formic, hidrogen, bioxid de carbon.

Paralel cu creșterea temperaturii (120—300°C), viteza reacției Cannizzaro-Tișcenko crește continuu, randamentul în

metanol şi CO_2 crescînd peste 300°C, iar randamentul în metanol începe să scadă datorită descompunerii formaldehidei în hidrogen şi oxid de carbon.

Minibaev, A. V., Iebarov, O. I. şi Rafikov, S. R., Neftehimiia, **12**, nr. 5, sept. – oct. 1972, p. 770–773.

Dehalogenarea haloalcanilor pe metale depuse pe SiO_2. Pentru elucidarea mecanismului dehalogenării au fost efectuate dehalogenările unor haloetani şi halopropani pe diferite metale (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Pd şi Pt) depuse pe silicagel. S-a constatat că ordinea activităţii catalitice la dehalogenarea haloetanilor este: Pt > Cu ≈ Ni > Ag ≈ Co ≈ Pd > Fe ≈ Au. Dehalogenarea are loc numai în 1,2-dihaloetani. La 1,2-dihalopropani se produce în mare măsură dehidrohalogenare. Atît 1,1,2-tricloretanul, cît şi 1,2-diclorpropanul sînt mai reactivi decît 1,2-dicloretanul, 1,2-dicloretilenele, rezultate din 1,1,2,2-tetracloretan şi 2-butenele, rezultate din d, l- şi mezo-2,3-diclorbutani, se găsesc într-un raport de echilibru apropiat de formele *cis*/*trans*. Rezultatele obţinute au dus la concluzia că dehalogenarea haloalcanilor pe metale se produce după un mecanism radicalic pas cu pas.

Anju, Y., Mochida, I., Yamamoto, H., Kato, A. şi Seiyama, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 8, aug. 1972, p. 2 319–2 323.

COLORANŢI

Coloranţi cianinici cu fluor. XXVI. Carbocianine şi merocianine avînd doi substituenţi de natură electronică opusă în poziţiile α- şi β- ale catenei polimetinice. S-a urmărit elucidarea modului în care prezenţa simultană în nucleul polimetinic a doi substituenţi cu natură electronică opusă influenţează asupra culorii colorantului. În acest scop au fost sintetizaţi carbocianine conţinînd în poziţia α un atom de fluor, iar în poziţia β grupe trifluormetilice.
Randamentele au fost cuprinse între 2 şi 17%. Ca materii prime pentru sinteza acestor compuşi s-au folosit compuşi trifluoracetilmetilenici (randament 45—73%) care au fost obţinuţi din săruri cuaternare ale heterociclilor conţinînd azot, cu anhidrida acidului trifluoracetic. S-a constatat ca introducerea celor doi substituenţi: CH_3O sau fluor în poziţia α şi grupă trifluormetilică în poziţia β are ca efect suprapunerea batocromă a benzilor de absorbţie a coloranţilor, depăşindu-se cu mult suma suprapunerii maximelor de absorbţie corespunzătoare carbocianinelor monosubstituite. Acelaşi efect a fost observat şi în cazul merocianinei conţinînd un atom de fluor şi grupare metil în catenă.

Iagupolskii, L. M., Kulciţkii, M. M. şi Ilicenko, A. I. J. Org. Him., **8**, nr. 10, oct. 1972, p. 2 182–2 183.

PETROCHIMIE

Piroliza foarte severă a olefinelor I. Izobutena. Piroliza cu abur a hidrocarburilor este procesul cheie pentru producerea olefinelor gazoase care folosesc ca materii prime importante pentru industria petrochimică.
În lucrare se arată piroliza izobutenei în prezenţă de abur, la temperaturi din domeniul 760—986°C şi presiuni de izobutenă de 0,35 pînă la 0,90 atm. Cercetările au fost efectuate într-un reactor neizotermic cu secţiune inelară şi un profil de temperatură de simetrie parabolică. Sînt discutate distribuţia produselor de piroliză şi propusă o schemă a reacţiei. Se prezintă ecuaţia cinetică derivată pentru profilul reactorului, în cazul unei reacţii de ordinul unu, în condiţii izobarice. Toţi termenii acestei reacţii cu excepţia parametrilor Arrhenius au fost stabiliţi experimental. Cea mai adecvată expresie pentru constantele de viteză de ordinul unu este:

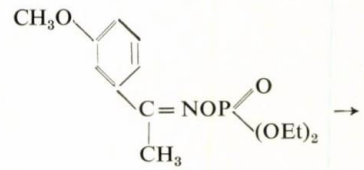
$$\frac{-d\,[C_4H_8]}{dt} = 8{,}22 \times 10^{12} \exp.\left(\frac{-63050 \pm 500)}{RT_m}\right)$$

unde T_m reprezintă temperatura maximă în lungul profilului.

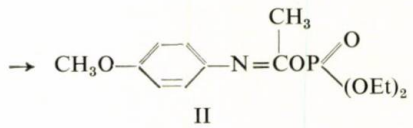
Leftin, H. P. şi Cortes, A. Ind. Eng. Chem. Process Des., Develop., **11**, nr. 4, oct. 1972, p. 613–622.

ANTIDĂUNĂTORI

Transpoziţia termică a unor acetofenon-O-(dietilfosforil)-oxime substituite, sinteze şi studii de activitate biologică a unei serii de fosforamidaţi înrudiţi. În cadrul cercetărilor privind relaţia între structura unei serii de *O*-(dietilfosforil)-oxime ale unor acetofenone substituite în nucleu şi activitatea lor biologică nu s-a lămurit dacă imidoil-fosfatul (II) rezultă în timpul hidrolizei sau procesului de inhibare sau în timpul preparării oximfosfatului (I):



I



II

Prezenta lucrare se ocupă cu lămurirea transpoziţiei lui (I) în (II).
Sinteza *p*-metoxiacetofenon-*O*-(dietilfosforil)-oximei s-a efectuat la temperaturi scăzute. S-a constatat că dacă în orice etapă a sintezei se introduce căldură are loc imediat transpoziţia în imidoilfosfatul ei. Aceeaşi transpoziţie s-a observat şi în cazul altor acetofenone-*O*-(dietilfosfonil)-oxime substituite, dacă în timpul sintezei intervine căldură. Energia de activare a transpoziţiei *p*-metoxiacetofenon-*O*-(dietil-fosforil)-oximei în *p*-metoxifenilacetoimidoil-dietil-fosfat este de 8,2 kcal.
În continuare au fost studiate sintezele şi activităţile biologice ale unei serii de *O*,*O*-dietil-*N*-acetil-*N*-fenilferoamidaţi. S-a constatat că toţi amidaţii sînt inhibitori relativ buni faţă de colinesteraza fluturelui de casă.

Bellet, E. M. şi Fukuto, T. R., J. Agr. Food. Chem., **20**, nr. 5, sept. oct. 1972, p. 931–936.

Fotoliza 3-(*p*-clorfenil)-1,1-dimetilureea (Monuron) şi 3-fenil-1,1-dimetilureei (Fenuron). Fotodescompunerea ierbicidelor se studiază de obicei în laborator în condiţii similare celor pe cîmp, adică cu surse de lumină ultravioletă, în soluţii apoase, în prezenţă de oxigen. Întrucît, însă, majoritatea produselor izolate şi identificate sînt rezultate prin fotooxidare, autorii s-au ocupat de fotochimia Monuronului în absenţă de oxigen.
Monuronul, adică 3-(*p*-clorfenil)-1,1-dimetilureea, a fost fotolizat sub azot, în metanol. S-a constatat ca produs principal de fotoliză, ierbicidul declorurat 3-fenil-1,1-dimetilureea (Fenuron) şi ca produs secundar, metil-*p*-clorfenil-carbamat. Fotoliza Fenuronului, tot sub azot şi metanol conduce la *o*-amino-N,N-dimetilbenzamidă şi *p*-amino-N,N-dimetilbenzamidă. O comparaţie aproximativă a vitezelor de fotodegradare a Monuronului şi Fenuronului arată că primul reacţionează aproximativ de patru ori mai lent decît al doilea. Prin urmare fotodegradarea Fenuronului pare să nu fie un proces important la iradierea Monuronului.

Mazzocchi, P. H. şi Rao, M. P., J. Agr. Food. Chem. **20**, nr. 5, sept. – oct. 1972, p. 957–959.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Oxidarea parafinei tehnice într-un reactor de tip „airlift". În scopul intensificării procesului de oxidare cu aer a parafinei tehnice la acizi graşi sintetici s-a folosit un reactor de tip „airlift". Condiţiile de lucru sînt: temperatura de 130°C, presiune 1—2 atm. debit de aer 3,6—4,2 m^3/h, concentraţia catalizatorului (Na—Mn), calculat ca Mn, 0,1—0,11% din greutatea materiei prime.
Sînt prezentate şi interpretate date privind: modificarea în timp a indicelui de aciditate şi a culorii; dependenţa randamentului în acizi insolubili în apă şi a proprietăţilor acestora de timpul de reacţie; curbele cinetice ale formării produselor principale de oxidare: acizi insolubili în apă, lactone, ceto-

acizi, oxiacizi; dependența concentrației produselor de reacție din oxidat de indicele de aciditate.
Se dau caracteristicile și randamentele în fracțiunile brute de reacție (acizi $C_5 — C_7$, $C_7 — C_9$, $C_{10} — C_{16}$, $C_{17} — C_{20}$ produs de blaz). Rezultatele obținute arată că oxidarea în aparat de tip airlift are loc într-un regim apropiat de cel cinetic, obținîndu-se o productivitate maximă a reactorului.

Manakov, M. N., Șiman, A. M., Suhoterin, I. S., Kozlov, A., A., Kondratieva, I. B. și Lebedev, N. N., Him. Promîșl., nr. 10, oct. 1972, p. 736—738.

Gazul natural ca bază de materii prime pentru sinteze tehnice de monomeri. Accesibilitatea gazului natural ieftin pentru sinteza acetilenei și posibilitățile de obținere de la ea a numeroși monomeri de importanță tehnică (clorura de vinil, eterii vinilici, acetatul de vinil, esterii acrilici) fac să se redeschidă perspectiva largei lui utilizări în industria chimică, competitivă cu cea a etilenei.
În legătură cu aceasta, se discută comparativ procedeele de obținere a acetilenei: pe bază de carbid, procedeul termooxidativ, procedeul Wulff, procedeul electrocracării și tehnica plasmei.
Cel mai potrivit pare cel care folosește plasma izotermă de joasă temperatură (1500—20 000°K), dintre diversele procedee de obținere (înaltă frecvență, microunde, laser, arc) procedeul cu arc fiind recent dezvoltat la scară industrială. Comparativ tehnica plasmei promite, fără a se fi atins încă stadiul industrial, o acetilenă relativ ieftină, cu bună utilizare a materiei prime și consum relativ redus de energie.
Procedeul se pretează și la obținerea de acid cianhidric, făcînd eventual competitivă obținerea acrilonitrilului prin intermediul acetilenei.

Bischof, C. și Hopf, G., Chem. Tech. (Berlin), **24**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 667—671.

CHIMIE ANALITICĂ

Principii și posibilități de aplicare a analizei prin activare cu neutroni. Analiza prin activare dobîndește o importanță crescîndă în domeniul chimiei pentru scopuri analitice, în special pentru analize în serie. Deși există în prezent tuburi de neutroni sudate, ceea ce contribuie mult la diminuarea greutăților experimentale, totuși, o instalație completă pentru analiza prin activare necesită o apreciabilă cheltuială aparativă și constructivă, de care de multe ori nu se ține seama la planificare.
În articol, după descrierea principiilor fizice ale analizei prin activare cu neutroni, se prezintă construcția unei instalații complete care poate fi folosită atît pentru analize în serie, cît și pentru scopuri de cercetare. Ca exemplu de efectuare a unei analize prin activare se dă determinarea azotului din îngrășăminte. O dată cu descrierea respectivă se discută și problemele fundamentale legate de această problemă. În final se prezintă pe scurt alte posibilități de aplicare a analizei prin activare cu neutroni la determinarea unor elemente speciale (oxigen, fluor, fosfor, sulf, clor, mercur).
Lucrarea are 41 de referințe bibliografice.

Nagorny, K. și Zietlow, K. Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 21, oct. 1972, p. 1 201—1 206.

APE REZIDUALE

Purificarea apelor reziduale rezultate la sinteza simultană a oxidului de propenă și a stirenului. Procesul de obținere simultană a oxidului de propenă și a stirenului cuprinde trei faze succesive: obținerea hidroperoxidului de etilbenzen; folosirea acestuia la epoxidarea propenei rezultînd oxid de propenă și metilfenilcarbinol; deshidratarea metilfenilcarbinolului la stiren.
Apele reziduale rezultă din prima și a treia fază și conțin: acetofenonă, stiren, acizi organici, metilfenilcarbinol, etilbenzen, hidroperoxid de etilbenzen etc.
S-au studiat metodele chimice de purificare a acestor ape în scopul scăderii conținutului de impurități pînă la nivelul la care se poate face în continuare epurarea biologică.
Pentru apele din prima fază s-au experimentat metodele: extracție cu dizolvanți organici (*n*-hexan, etilbenzen, eter de petrol), adsorbție pe sorbenți solizi (nisip, silicagel, aluminosilicat sintetic, cărbune activ de tip BAU, AR-3, KAD) și distilare (coloană cu 30 talere teoretice). Rezultate satisfăcătoare s-au obținut în cazul distilării, cînd gradul de îndepărtare a impurităților anorganice a fost de 100%, iar a celor organice de 97%.
Apele stirenice (din faza a III-a) s-au purificat prin distilare, gradul de purificare de impuritățile organice fiind de 80%.

Șenderova, R. I., Akopova, G. K., Sahnazarova, I. B. și Lineţkii. M. T., Him. Promîșl., nr. 10, oct. 1972, p. 746—747.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere: Calea Plevnei nr. 139, cont 640.301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 137/7369/1972

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

Introducere într-o serie multilaterală de aliaje de nichel

Aliajele de nichel WIGGIN, elaborate de uzinele HENRY WIGGIN din Hereford, Anglia, își găsesc numeroase aplicații în multiple domenii, în care se pun unele dintre cele mai dificile probleme de inginerie. Societatea produce peste 60 tipuri de aliaje, majoritatea ca aliaje maleabile și, în parte, ca aliaje de turnătorie. Aceste aliaje se încadrează în trei grupe principale:

Aliaje refractare:

Aliaje NIMONIC

Seriile de aliaje NIMONIC, de nichel-crom, nichel-crom-cobalt și nichel-crom-fier, au fost elaborate pentru domeniile de temperaturi înalte, acolo unde se impun limite stricte pentru viteza de fluaj. Aceste aliaje se folosesc pe scară largă în industria aparatelor de zbor și a motoarelor cu turbină de gaz, iar aliajele NIMONIC ALLOY 75, NIMONIC ALLOY 80 A și NIMONIC ALLOY 90 sînt importante pentru alte domenii industriale, cum sînt, de exemplu, fabricarea supapelor de evacuare și a camerelor de precombustie ale motoarelor cu ardere internă și în tehnica nucleară. O serie comparabilă de aliaje refractare de turnătorie se oferă sub denumirea comercială NIMOCAST

Aliaje rezistente la coroziune:

NICKEL 200

Acesta este un nichel de puritate comercială, destinat instalațiilor chimice și utilajelor tehnologice, cărora li se cere o bună rezistență la săruri alcaline și numeroși acizi organici. Aliajul, cu un conținut maxim de 0,02% carbon, denumit NICKEL 201, se folosește pretutindeni unde se cere o bună rezistență la hidroxizii alcalini la temperaturi de peste 300°C.

MONEL ALLOY 400

Acest aliaj de cupru-nichel, cu un conținut de circa 65% nichel, își păstrează bunele proprietăți mecanice pînă la 500°C. El rezistă la atacul multor compuși organici și anorganici — acizi, baze și săruri — și, ca atare, se folosește pe scară largă în construcția de utilaj chimic, petrochimic și petrolier.
Aliajul MONEL ALLOY K-500, cu un mic conținut de aluminiu și apt de călire termică prin precipitare, îmbină excelentele proprietăți anticorosive ale aliajului MONEL ALLOY 400 cu proprietățile mecanice ale unora din oțelurile aliate tratate termic. Acest aliaj este paramagnetic la temperatură normală.

INCONEL ALLOY 600

Acest aliaj de nichel, conține 16% crom și 7% fier și rezistă la oxidare și coroziune față de mulți reactivi chimici, în mod special, la temperaturi ridicate.

INCOLOY ALLOY 800

Aliajul conține 32% nichel și 20% crom și prezintă o structură austenitică stabilă, bune proprietăți mecanice la temperaturi înalte și o bună rezistență la oxidare, carburare și sulfurare. Rezistența lui la coroziune, în general, ca și la fisurarea prin coroziune în stare tensionată, îmbinată cu o bună ductilitate și rezistență mecanică, face din el un material valoros pentru industria chimică și cea petrochimică. O variantă a acestui aliaj INCOLOY ALLOY 807, prezintă o rezistență crescută la rupere prin fluaj.

INCOLOY ALLOY 825

Acest aliaj conține 40% nichel, 21% crom, 3% molibden, 2% cupru și 1% titan. Caracteristicile sale sînt asemănătoare cu cele ale oțelurilor austenitice antiacide, aliate cu crom și nichel, dar spre deosebire de acestea el prezintă o rezistență mai mare la coroziune în general, la fisurarea prin coroziune în stare tensionată, ca și la coroziunea în puncte în prezența clorurilor acide.

ALIAJE PENTRU REZISTENȚE ELECTRICE:

Aliajele de nichel-crom și nichel-crom-fier din seriile BRIGHTRAY sînt destinate fabricării elementelor de încălzire cu temperaturi de regim de pînă la 1 150°C, pentru aparatajul industrial sau casnic. Aliajele de cupru-nichel din seria FERRY asigură o bună rezistență electrică la temperaturi scăzute, pe lîngă avantajul unui coeficient scăzut de variație a rezistenței cu temperatura.
În afară de cele menționate, firma VIGGIN, mai produce aliaje cu coeficient de dilatație controlat, și anume, aliaje de nichel pentru aplicații în electronică și aliaje de nichel și cupro-nichel pentru monede. Societatea va fi încîntată să vă ofere informații cuprinzătoare asupra aliajelor de nichel WIGGIN, în limbile engleză, germană, sau franceză. Vă rugăm să ne expediați poștal cuponul anexat sau, dacă preferați, să ne scrieți pe adresa indicată mai jos.

Rog să ne trimiteți informații suplimentare asupra aliajelor fabricate de Dvs.
(Vă rugăm să completați cu majuscule)

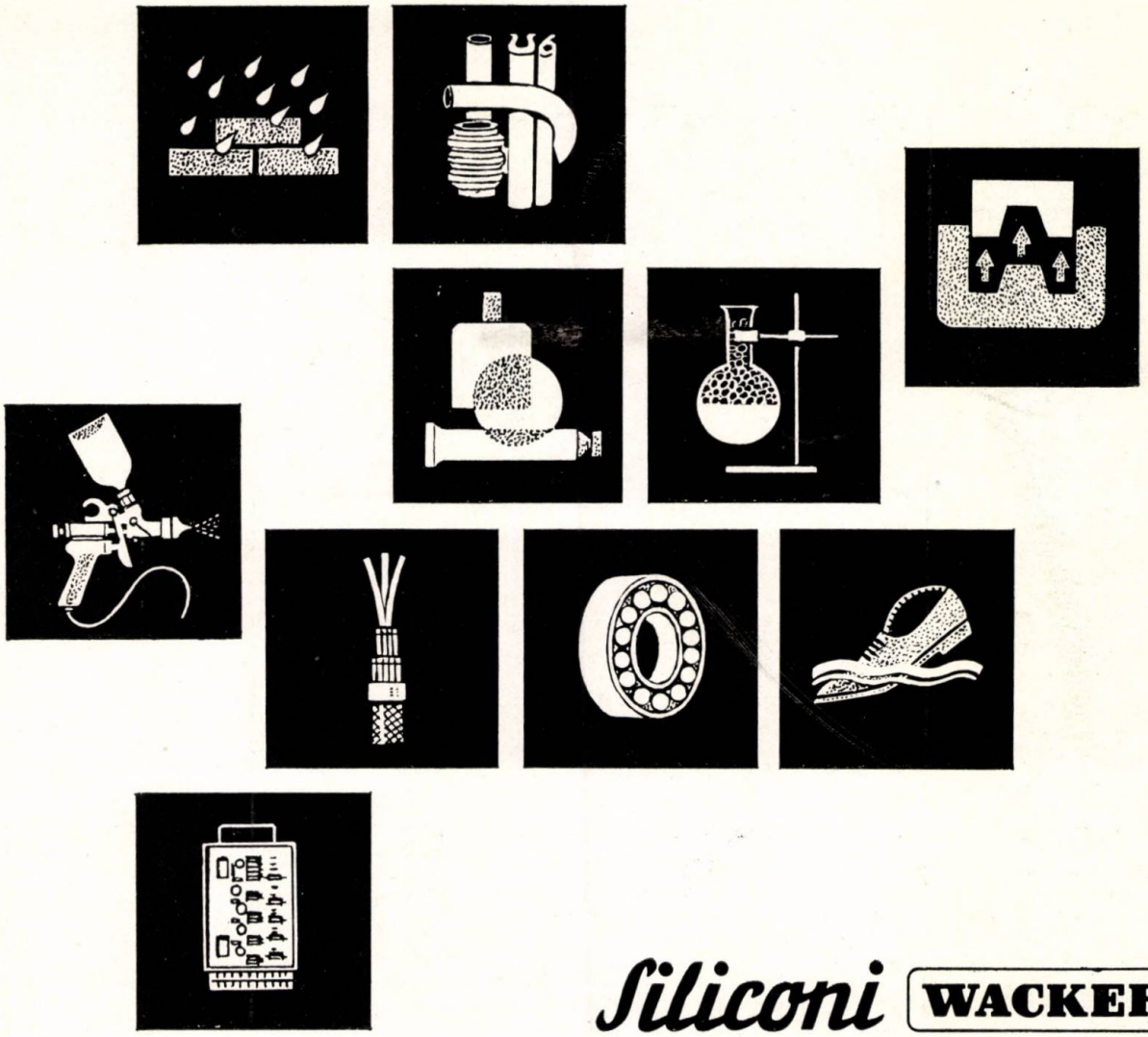
Numele: .....
Profesia: .....
Numele întreprinderii: .....
.....
Adresa întreprinderii: .....
.....
Ne interesează: .....

Aliajele rezistente la coroziune
Aliajele refractare
Aliajele pentru rezistențe electrice
Aliaje de nichel pentru alte scopuri
(rugăm a indica scopul)

WIGGIN, NIMONIC, NIMOCAST, MONEL, INCONEL, INCOLOY, BRIGHTRAY și FERRY sînt denumirile mărcilor comerciale

HENRY WIGGIN & COMPANY LIMITED
Holmer Road, Hereford, United Kingdom
WIGGIN NICKEL ALLOYS

PUBLICOM



Siliconi WACKER

pentru industrie

Uleiuri siliconice
pentru sisteme hidraulice, ca separatori la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți termici etc.

Paste siliconice
pentru procese de separare, ca material electroizolant, medii de amortizare etc. ș.a.

Lubrefianți siliconici
pentru rulmenți cu bile și cilindri la temperaturi înalte și joase.

Materiale antispumante siliconice
pentru despumarea sistemelor apoase și neapoase

Materiale de impregnare siliconice
pentru piele, zidărie, hîrtie și textile.

Rășini siliconice
pentru vopsiri termorezistente, pentru combinații cu materii prime organice pentru lacuri, ca lacuri electroizolante din clasa de izolare F și H

Agenți de finisare siliconici
adezivi pentru materiale plastice armate.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la cald, pentru piese formate și extrudate, ca : garnituri, tuburi, cabluri, conducte, căptușirea cilindrilor etc.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la rece, pentru autoformarea de matrițe elastice de turnare, ca material elastic de etanșare, ca material elastic de inserție pentru scheme și instrumente sensibile

---

Siliconii Wacker rezolvă multiple probleme. Adresați-vă nouă și vă acordăm cu plăcere consultații și informații.

WACKER-CHEMIE GMBH

8 München 22, Postfach,
Telefon (0811) 21091, Telex 05/28 121,
Bundesrepublik Deutschland
Republica Federala a Germaniei

PUBLICOM

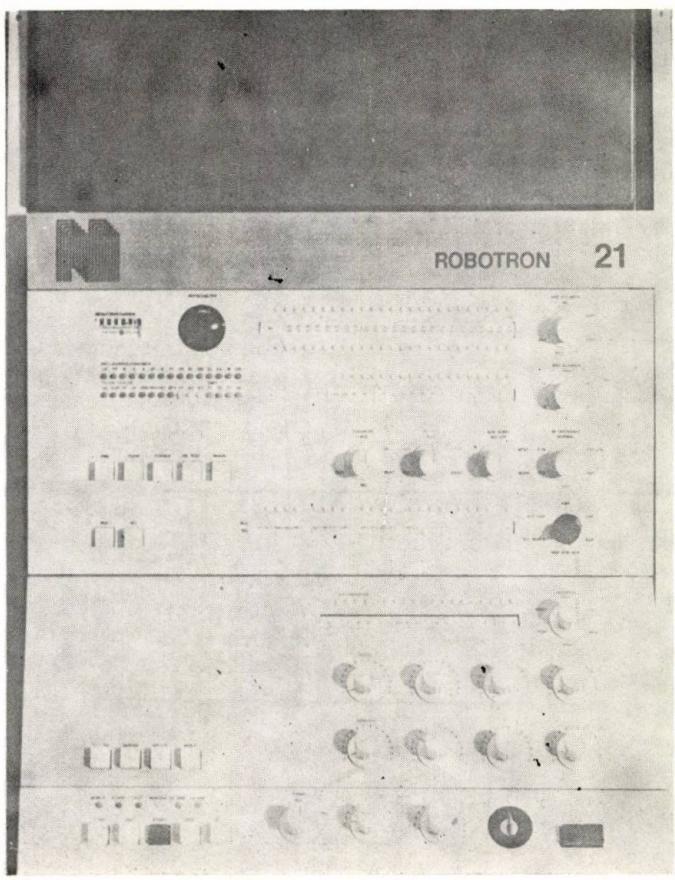
Mulţi consumatori de abia au introdus seria a doua de calculatoare electronice şi noi oferim deja pe cea de-a treia!

Marile probleme solicită şi o perspectivă mai largă. În fabricaţia celei de a 3-a serie de calculatoare ţinem cont de acest fapt, iar instalaţiile respective corespund noilor cerinţe.
Instalaţia ROBOTRON face parte din această generaţie. Flexibilitatea sistemului electronic de prelucrat date, ROBOTRON 21, permite rezolvarea complexă a problemelor din industrie, economie şi administraţie.
Metodele noi de prelucrare şi un sistem eficace pe bază de discuri asigură un randament optim al instalaţiei şi o economisire a duratei de pregătire şi de programare.
Oferta noastră mai cuprinde sisteme de programare avînd sisteme de bază orientate spre anumite probleme, care dispun de o mare variabilitate de situaţii şi date.

ROBOTRON corespunde tuturor exigenţelor celor care doresc să raţionalizeze şi să automatizeze întregul proces de optimizare, planificare şi contabilizare. Pentru informaţia dvs vă stă la dispoziţie un bogat material documentar.

bme

Büromaschinen — Export
GmbH Berlin
RDG — 108 Berlin
Friedrichstrasse 61
Republica
Democrată Germană
Büromaschinen — Export
GmbH Berlin
DDR — 108 Berlin
Friedrichstreße 61
Deutsche
Demokratische Republik



robotron

Uzina Chimică Codlea

Fabrica Chimică București

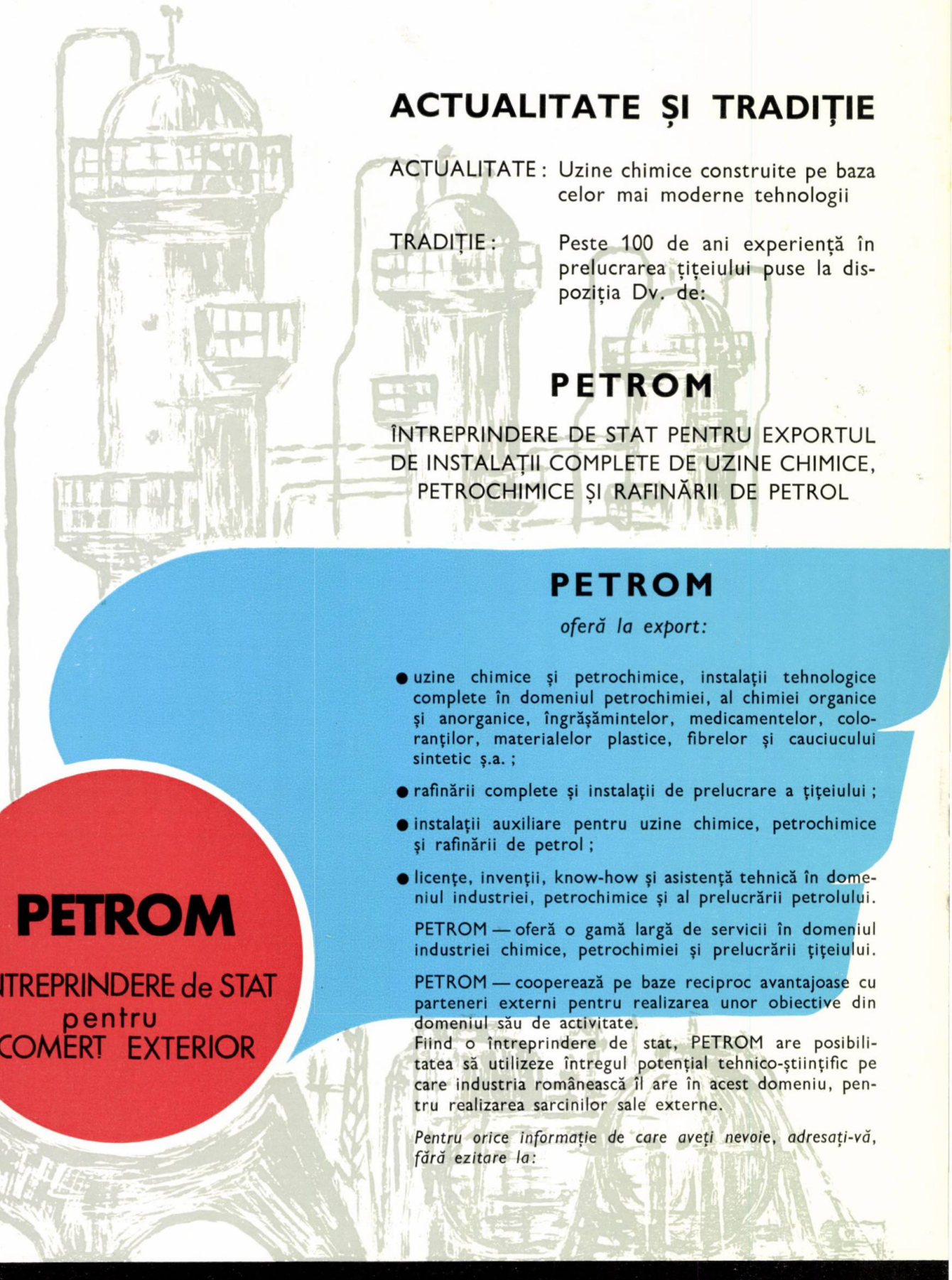
„Colorom" „Sintofarm"

produc următoarele sortimente de coloranți pentru industria pielăriei:

- COLORANȚI ANIONICI VOPSIDER
- COLORANȚI ANIONICI SPECIALI VELUR
- COLORANȚI CODLIN
- COLORANȚI CATIONICI

SORTIMENTE COMPLETE DE BUNĂ CALITATE

Service la aplicare și informații tehnice se obțin prin Laboratorul de Aplicare Industrială a Coloranților, București, Calea Vitan nr. 112 *sector* 4, *telefon:* 21.63.30



ACTUALITATE ȘI TRADIȚIE

ACTUALITATE: Uzine chimice construite pe baza celor mai moderne tehnologii

TRADIȚIE: Peste 100 de ani experiență în prelucrarea țițeiului puse la dispoziția Dv. de:

PETROM

ÎNTREPRINDERE DE STAT PENTRU EXPORTUL DE INSTALAȚII COMPLETE DE UZINE CHIMICE, PETROCHIMICE ȘI RAFINĂRII DE PETROL

PETROM

oferă la export:

- uzine chimice și petrochimice, instalații tehnologice complete în domeniul petrochimiei, al chimiei organice și anorganice, îngrășămintelor, medicamentelor, coloranților, materialelor plastice, fibrelor și cauciucului sintetic ș.a.;
- rafinării complete și instalații de prelucrare a țițeiului;
- instalații auxiliare pentru uzine chimice, petrochimice și rafinării de petrol;
- licențe, invenții, know-how și asistență tehnică în domeniul industriei, petrochimice și al prelucrării petrolului.

PETROM — oferă o gamă largă de servicii în domeniul industriei chimice, petrochimiei și prelucrării țițeiului.

PETROM — cooperează pe baze reciproc avantajoase cu parteneri externi pentru realizarea unor obiective din domeniul său de activitate.
Fiind o întreprindere de stat, PETROM are posibilitatea să utilizeze întregul potențial tehnico-științific pe care industria românească îl are în acest domeniu, pentru realizarea sarcinilor sale externe.

Pentru orice informație de care aveți nevoie, adresați-vă, fără ezitare la:

PETROM

INTREPRINDERE de STAT pentru COMERȚ EXTERIOR

PETROM * BUCURESTI - ROMANIA * PETROM

Bd. N. Bălcescu nr. 22 ● Telefon: 15.69.64 — 14.42.91 ● Telex: 011374 — CAMROM — PETROM ● Telegrame: PETROM — BUCUREȘTI — ROM

CHIMIMPORT

Produits de qualité supérieure pour l'industrie de la transformation du caoutchouc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE TYPE BUTADIÈNE-STYRÈNE

Assortiments:

CAROM 1500 (SBR 1500) pour articles noirs
CAROM 1502 (SBR 1502) pour articles blancs et colorés
CAROM 1712 (SBR 1712) caoutchouc synthétique étendu à l'huile minérale

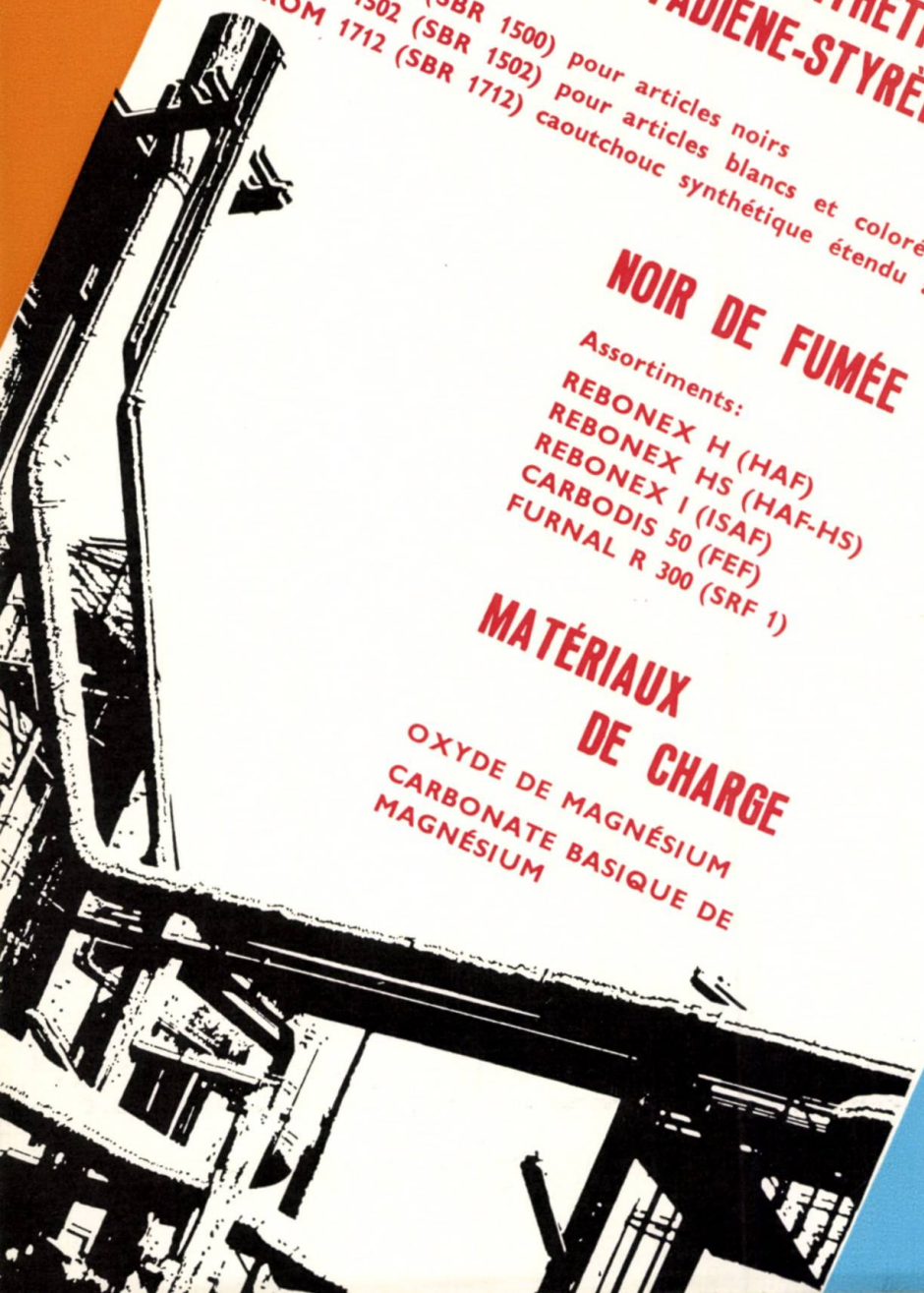
NOIR DE FUMÉE

Assortiments:

REBONEX H (HAF)
REBONEX HS (HAF-HS)
REBONEX I (ISAF)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF 1)

MATÉRIAUX DE CHARGE

OXYDE DE MAGNÉSIUM
CARBONATE BASIQUE DE MAGNÉSIUM



Exportateur :

CHIMIMPORT

10, bd. Republicii
B.P. 525
Télex: 011186 et 011185
Téléphone: 16.06.36
Télégrammes:
CHIMIMPORT — Bucarest

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

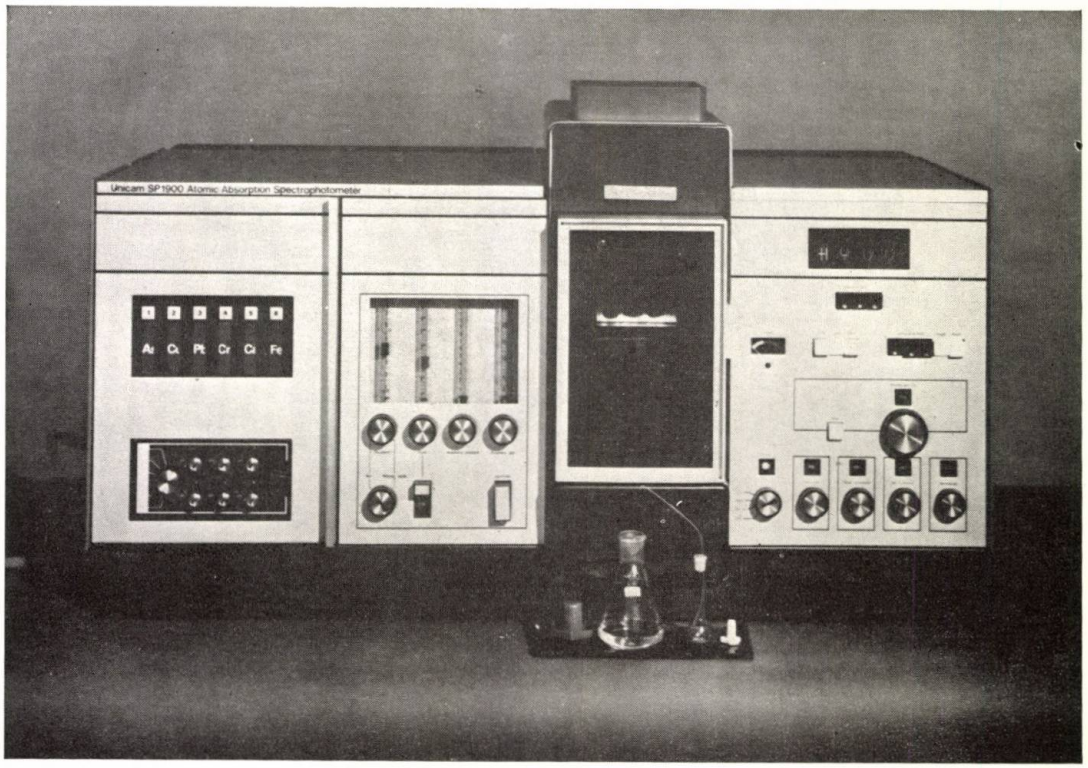


Fig 1

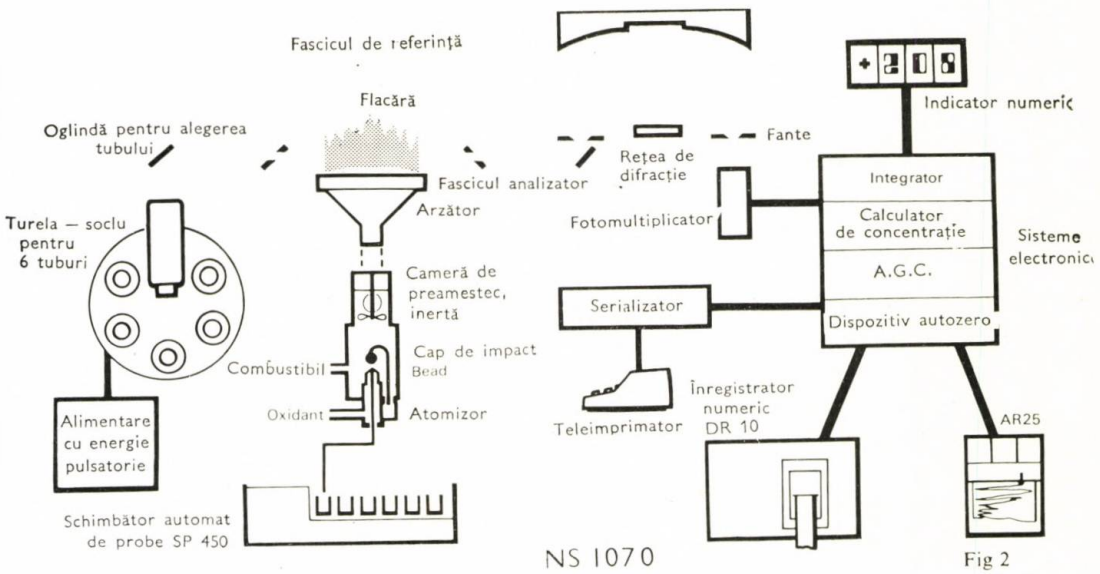


Fig 2

UN NOU SPECTROFOTOMETRU DE ABSORBȚIE

Limite de precizie și identificare îmbunătățite cu 50% *prin adoptarea unei optici cu dublu fascicul și a unei camere de ionizare inerte. Ecran numeric încorporat sau cu sistem de analizare și imprimare automată a rezultatelor. Aplicații vaste în* lupta împotriva poluării *și* analiza minereurilor; *dozarea urmelor de metale din* probe clinice, produse alimentare, materiale de construcție, produse chimice, produse petroliere, materiale plastice, soluri *și* ape.

Societatea Pye Unicam Ltd din Cambridge (Anglia) prezintă două noi spectrofotometre de absorbție cu o sensibilitate îmbunătățită cu 50% în comparație cu aparatele oferite anterior.
Aceste aparate desemnate prin mărcile Unicam SP 1900 și SP 1950 permit determinarea cantitativă a peste 60 de elemente de metalice, practic indiferent de natura probei supuse analizei. La magneziu limita de decelare ajunge pînă la 0,0001 μ/ml (1×10^{-10}), extrema sensibilitate a acestor aparate față de metale, cum sînt: plumbul, mercurul, cadmiul și zincul, le transformă în auxiliare prețioase în studiul poluării. Ele pot fi utilizate în controlul cursurilor de apă, studiul probelor de sînge și urină, a prafurilor atmosferice, a țesuturilor vegetale și a țesuturilor de pește. De asemenea, ele mai pot servi în determinarea urmelor de nichel și cadmiu din reziduurile petroliere deversate ilegal în mare, ceea ce permite recunoașterea originii petrolului și identificarea pe această cale a petrolierului contravenient.
În cazul unor probe cu nivele de concentrații mai ridicate noile aparate oferă pentru prima oară grade de precizie comparabile cu cele ale metodelor clasice, gravimetrice și volumetrice. Aceasta oferă posibilitatea extinderii domeniului de aplicație al spectrofotometriei de absorbție, care astfel poate deveni de acum înainte o metodă de determinare a principalilor constituenți ai aliajelor, minereurilor și băilor de electroliză, reflectîndu-se în importante economii de timp și bani.
Folosite împreună cu accesoriile speciale de schimbare automată a probelor și de imprimare a rezultatelor, noile aparate permit efectuarea analizelor sistematice într-un ritm de pînă la 300 analize pe oră.

SISTEMUL OPTIC DE ÎNALTĂ ENERGIE

Una din importantele perfecționări aduse noilor aparate rezidă în noul sistem de amestec și combustie cu cameră de atomizare inertă și cu comandă încorporată a debitului de gaze, în afară de aceasta noile aparate sînt dotate cu un sistem optic de înaltă energie, care funcționează pe principiul cu dublu fascicul. Comutarea fasciculelor se face într-un ritm de 10 ori pe secundă; dispozitivul de intercepție a fasciculului folosește întreaga energie emisă de sursă, divizînd-o într-un raport de 3:1 între fasciculul analizor și fasciculul de referință. Un sistem pulsatoriu asigură alimentarea lămpii cu înaltă energie.
Sistemul optic mai cuprinde un monocromator cu rețea de difracție, cu o putere de separare ridicată, care permite izolarea unei linii date chiar și dintr-un spectru complex, precum și cu un detector fotomultiplicator, a cărui sensibilitate se extinde pe întreaga gamă de lungimi de undă a aparatului, între 190 și 852 mm.
Sursele de energie sînt tuburi cu catod perforat, interșanjabile. Tipul SP 1900 este dotat cu o turelă de socluri pe care se pot fixa cu ușurință șase tuburi normale, dotate fiecare cu un sistem de alimentare și de comandă autonom; reglarea tuburilor se poate face în avans și ele pot fi menținute în stare de preîncălzire, gata pentru utilizare imediată. Tipul SP 1950, identic sub toate celelalte aspecte, nu poate primi decît un singur tub (și sistemul de alimentare al acestuia).

PREZENTAREA NUMERICĂ A REZULTATELOR

Rezultatele pot fi prezentate sub formă liniară, exprimate în unități de energie, absorbanță ($\log_{10}$ I/transmitanță, transmitanța fiind cantitatea de energie ce traversează flacăra) sau de concentrație. Două comenzi simple permit ajustarea prezentării rezultatelor, una în cazul cînd între absorbanță și concentrație există o relație liniară, și alta pentru corecția curbei în caz de neliniaritate.
Din accesoriile normale ale aparatelor mai fac parte dispozitivul de readucere automată la zero, o comandă automată a amplificării, o scală cu extensie variabilă între x 0,1 și x 20 și dispozitivul de preselecție a timpilor de integrare. Atunci cînd se urmărește un grad maxim de precizie, perioada de integrare a rezultatelor este de 20 secunde (200 citiri de absorbanță), dar atunci cînd se lucrează cu o viteză mai mare sau cu un volum restrîns de probă se poate lucra și cu perioade de integrare de 4,1 sau 0,2 s. Debitul de probă este de circa 4 ml/min.
Amîndouă tipurile de aparate sînt dotate cu un ecran pentru prezentarea numerică a rezultatelor în patru cifre, cu o bornă de ieșire (O-10mV) pentru înregistratorul cu bandă și o bornă de ieșire zecimală de codificare binară pentru imprimanta numerică sau aparatul de serializare. Se poate recurge de asemenea și la un sistem complet automatizat pentru analize rapide de serie, care cuprinde un schimbător automat de probe SP 450, un spectrofotometru SP 1900 sau SP 1950, o imprimantă DR 10 cu zece canale și un sistem logic de interconectare. Un tabulator face posibilă prezentarea rezultatelor sub o formă mai complexă cu ajutorul unui teleimprimator sau a unui înregistrator cu bandă perforată, această bandă poate fi transmisă apoi unui ordinator în vederea prelucrării rezultatelor.

PRESELECȚIA DEBITELOR

Avînd în vedere interșanjabilitatea facilă a capetelor de ardere, noile aparate pot funcționa cu diferite flăcări de tipul aer / acetilenă, oxizi de azot / acetilenă sau aer / hidrogen / argon. Debitele de gaze pentru fiecare tip de flacără pot fi reglate în avans, comenzile ulterioare fiind efectuate de la un comutator principal și un buton de teleaprindere. Sistemul permite racordarea a cinci surse permanente de gaze, un robinet special asigurînd o comutare sigură de pe aer pe oxidul de azot. Controlul flăcării se face printr-un vizor din sticlă incasabilă care reține radiațiile ultraviolete.
Numai cîteva secunde sînt necesare pentru a transforma aceste noi tipuri de aparate în spectrofotometre de emisie (metodă ce oferă o sensibilitate mai mare în cazul anumitor elemente cum sînt borul, rubidiul și cesiul). În această situație, un motor adaptat la monocromator permite baleierea întregului spectru de emisie.

Pentru informații suplimentare vă rugăm a vă adresa la:

PYE UNICAM LTD

York Street, Cambridge CB 1 2PX ANGLIA
Telefon: 0,223—58866 Telex: 81215

SCHENK FILTERBAU SCHWÄBISCH GMÜND

Filtre centrifugale SCHENK (ZHF)

Filtrele centrifugale SCHENK pentru epurarea soluțiilor constau în esență dintr-un recipient de presiune închis, dotat cu un arbore tubular axial, care poartă talere formate din elemente de filtrare circulare, așezate, în cazul filtrelor verticale, în poziție orizontală, iar în cazul filtrelor orizontale, în poziție verticală. Aceste elemente de filtrare sînt prevăzute cu pînză din țesătură metalică, iar în cazuri speciale cu pînză de bumbac sau fire sintetice și, uneori, cu plăci cu fante.

Atunci cînd filtrele se folosesc ca filtre de limpezire (cu evacuare umedă) se procedează la depunerea în prealabil pe elementele de filtrare a unor strate de filtrare din materiale auxiliare, la care, în funcție de natura tulburelii și caracterul suspensiei solide se adaugă cu ajutorul unor dispozitive de amestec și dozare SCHENK (brevetate) o serie de alte materiale auxiliare de filtrare. În cazul în care reziduurile solide sînt capabile să formeze în cursul procesului turte de filtrare permeabile se poate renunța la dispozitivele de dozare.

La filtrele de construcție, evacuarea volumului de soluție reziduală, rămasă în recipient după operația de filtrare, se poate face folosind un dispozitiv de filtrare a soluției reziduale, încorporat în instalație.

Curățirea filtrelor de limpezire se face prin rotirea elementelor de filtrare însoțite de o spălare în contracurent. Reziduile obținîndu-se sub formă de nămol. Acționarea se face prin sisteme mecanice sau hidraulice. Evacuarea materialului se face prin așa-numitul canal de nămol rezidual.

În cazul construcțiilor de tipul filtru de reziduu, modul de lucru este similar, dar reziduurile (turtele de filtrare) pot fi obținute în stare uscată după un tratament adecvat în circuit închis și uscare. Ca dispozitive auxiliare de evacuare servesc la filtrele cu fund conic corpuri de refulare încorporate, care comandă reducerea volumului de soluție din recipient prin intermediul unor riglete de evacuare, iar la filtrele cu fund bombat — rotoare cu palete pentru evacuarea reziduurilor.

La cerere, filtrele pot fi livrate cu manta de încălzire și pot fi executate din cele mai diferite materiale de construcție; ele sînt dotate în principal cu un sistem de acționare inferioară și cuplaj hidraulic (cu ulei). Prin caracteristicile lor constructive tipurile de filtre verticale sînt deosebit de avantajoase pentru realizarea proceselor de separare solid — lichid la scară industrială. Asamblînd un număr mai mare de unități de filtrare, filtrele descrise pot servi la realizarea unor instalații continue, pretîndu-se la funcționare prin comandă semiautomată și automată.

Tipurile de filtru ZHF

Z H F — S — tip filtru de limpezire (vertical)

Evacuarea reziduului se face sub formă de nămol, folosind forța centrifugă și o spălare în contracurent cu un mediu lichid curat. Este destinat în primul rînd obținerii unor filtrate pure. La cerere se livrează cu dispozitiv de filtrare a soluției reziduale.

Z H F — L — tip filtru de limpezire (orizontal). Se folosesc în cazul unor debite de filtrare mari și atunci cînd există posibilitatea dislocuirii volumului rezidual din recipient, după filtrare, cu ajutorul unui alt mediu lichid. Nu este posibilă filtrarea soluției reziduale, dat fiind montajul vertical al elementelor de filtrare (poate fi livrat și fără sistem de acționare).

Z H F — S R/KL — tip filtru de reziduu cu rotor de evacuare încorporat ca dispozitiv auxiliar. Execuție cu fund bombat. Poate fi folosit ca filtru de limpezire sau ca filtru de turtă. Posibilitatea tratării reziduurilor în sistem închis, respectiv, spălare, extracție, uscare, volum rezidual minim.

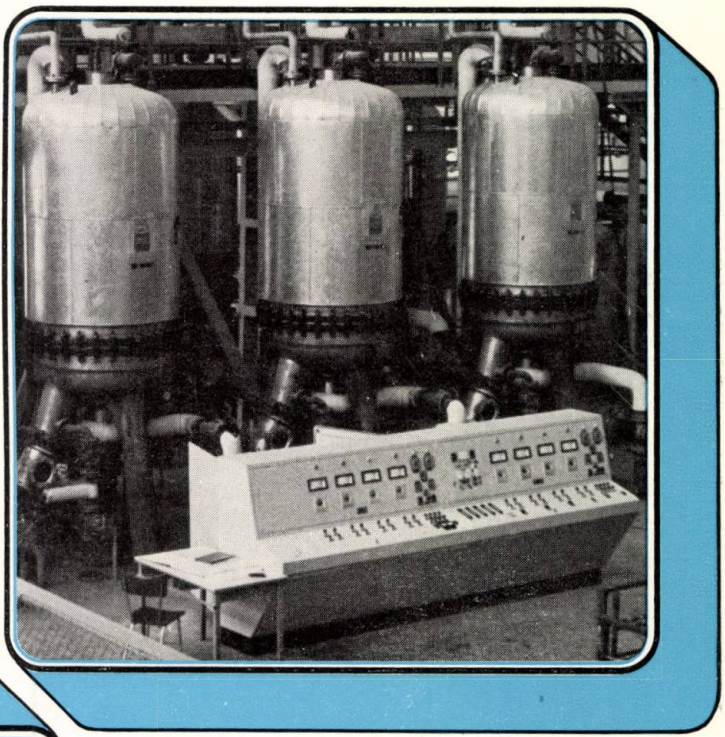
SCHENK-FILTER

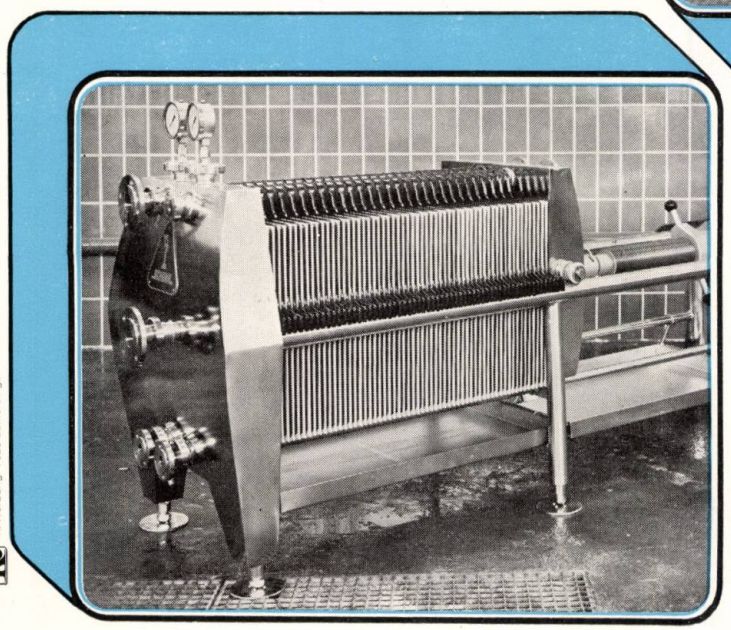
SCHENK FILTERBAU SCHWÄBISCH GMÜND

SCHENK-FILTER

NOI SÎNTEM SPECIALIȘTI ÎN FILTRE

Filtrele noastre cu epurator centrifugal funcționează de ani de zile în industrii mari chimice de viscoză, glucoză și dextroză, în industria farmaceutică și de antibiotice, de zahăr, gelatină, galvanică, metalurgică, în industria de lacuri, ulei și grăsimi comestibile, cît și uleiuri și grăsimi minerale, băuturi, ape și ape reziduale uzate și reactoare nucleare.
Noi construim aparate individuale pînă la 100 m^2 suprafață de filtrare, cît și dispozitive automate complete.





Industrie chimică —
Industrie farmaceutică —
Industrie alimentară —

acestea sînt domeniile de aplicare pentru filtrele-presă și filtrele de straturi ale noastre.
Execuția lor solidă și sigură sînt motivele succesului nostru.

Straturile de filtrare SCHENK
le executăm după cele mai noi metode, pe lîngă programul nostru de construcție a mașinilor. Noi putem oferi un sortiment de calitate superioară pentru diversele domenii de aplicare.

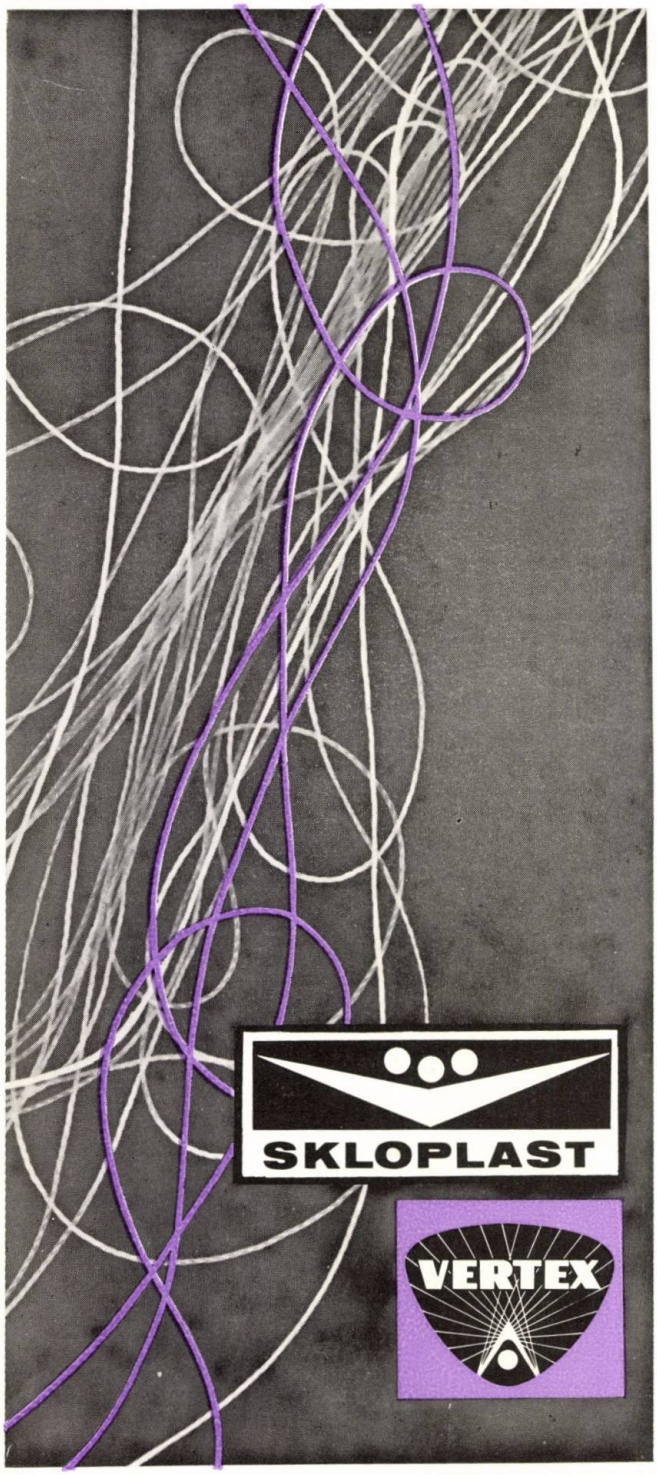
Stammhaus: Schenk Filterbau GmbH, D-7070 Schwäbisch Gmünd
Postf. 95 · Tel. (07171) 82091 · Telex 7-248818

Reprezentanța noastră în R. S. România:
Vogelbusch GmbH, Postfach 4, A-1111 *Wien*(Austria)

PUBLICOM

K. Werbung 7023 Echterdingen

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ ●
UN MATERIAL AL PREZENTULUI
ȘI VIITORULUI



Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice:
— semitort de sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase de sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase de sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă — benzi de mătase din sticlă.

PRODUCĂTOR: VERTEX LITOMYŠL, SKLOPLAST, TRNAVA, CEHOSLOVACIA,
EXPORTATOR: GLASSEXPORT A.G.LIBEREC — CEHOSLOVACIA

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne*

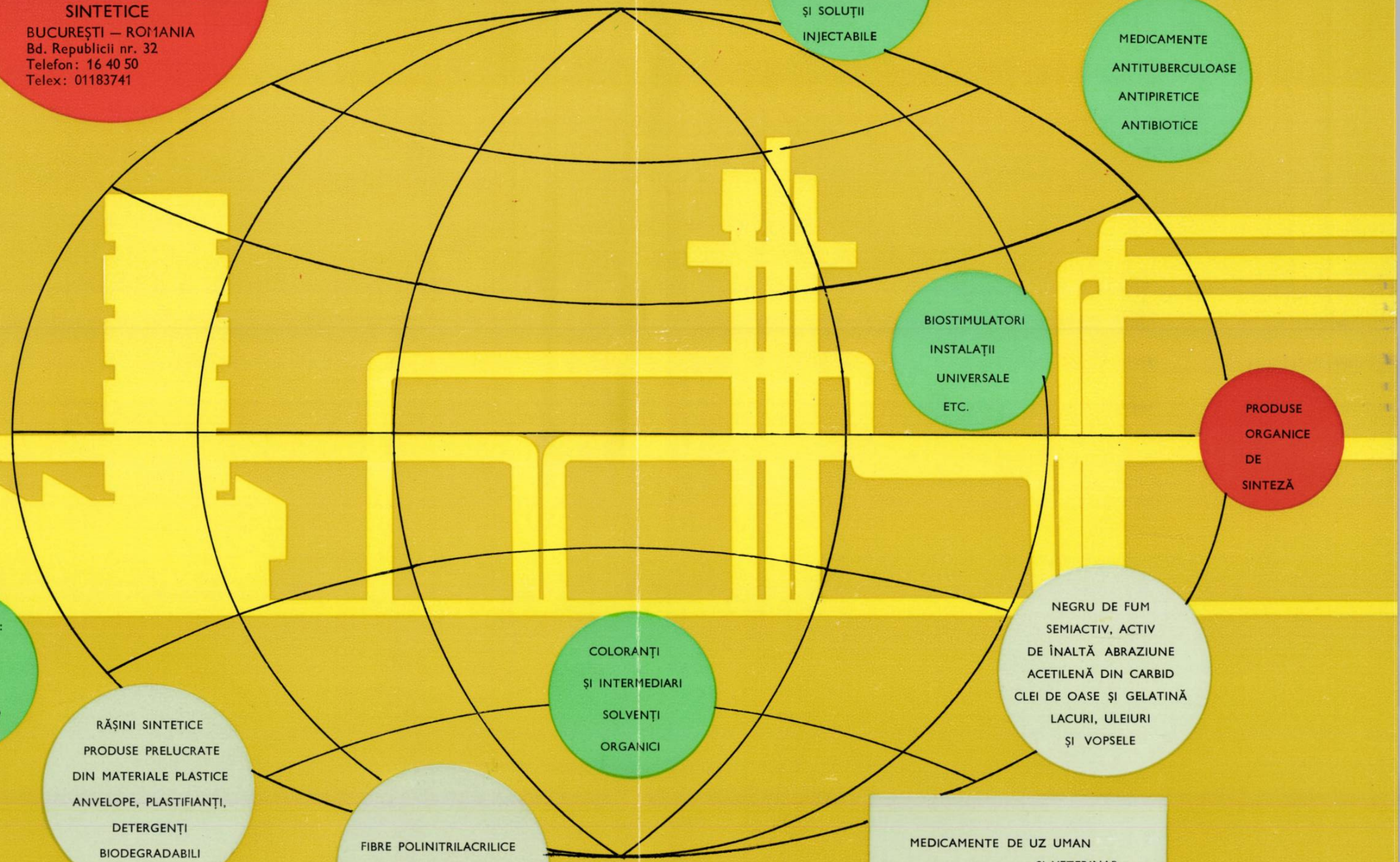
✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution

IPROSIN

INSTITUTUL DE PROIECTĂRI PENTRU
INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ
DE SINTEZĂ MEDICAMENTE ȘI FIBRE
SINTETICE
BUCUREȘTI — ROMANIA
Bd. Republicii nr. 32
Telefon: 16 40 50
Telex: 01183741



ACID BENZOIC
BENZOAT DE SODIU
ACID SALICILIC ȘI
BIOXID DE CARBON

INSTALAȚII
DE CONDIȚIONARE
MEDICAMENTE
ȘI SOLUȚII
INJECTABILE

MEDICAMENTE
ANTITUBERCULOASE
ANTIPIRETICE
ANTIBIOTICE

BIOSTIMULATORI
INSTALAȚII
UNIVERSALE
ETC.

PRODUSE
ORGANICE
DE
SINTEZĂ

FIBRE CHIMICE:
POLIAMIDICE
($NYLON_6$)
REȚELE—CORD

RĂȘINI SINTETICE
PRODUSE PRELUCRATE
DIN MATERIALE PLASTICE
ANVELOPE, PLASTIFIANȚI,
DETERGENȚI
BIODEGRADABILI

COLORANȚI
ȘI INTERMEDIARI
SOLVENȚI
ORGANICI

NEGRU DE FUM
SEMIACTIV, ACTIV
DE ÎNALTĂ ABRAZIUNE
ACETILENĂ DIN CARBID
CLEI DE OASE ȘI GELATINĂ
LACURI, ULEIURI
ȘI VOPSELE

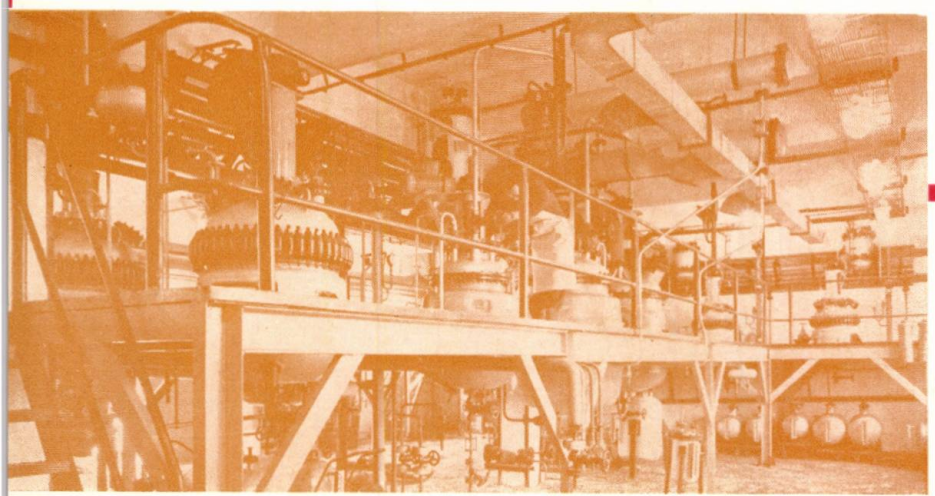
FIBRE POLINITRILACRILICE
FIRE ȘI FIBRE POLIESTERICE
FIRE ȘI FIBRE CELULOIDICE

MEDICAMENTE DE UZ UMAN
ȘI VETERINAR
PRODUSE DE SINTEZĂ
VITAMINE, SULFAMIDE

FABRICA CHIMICĂ „SINTOFARM"

Introduce produse noi și va amplifica producția pentru:

- PARACETAMOL — analgezic cu efecte secundare diminuate comparativ cu FENACETINA
- CICLAMAT DE SODIU — edulcorant în dieta diabeticilor, înlocuitor al ZAHARINEI
- STRALEX — înălbitori optici pentru industria hîrtiei, industria textilă și detergenți
- REACTIVI DE ÎNALTĂ PURITATE — pentru industria electrotehnică și electronică



SF

SINTOFARM

1973 MAI 19

REBONEX

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETRO-CHIMIE PITESTI

Valorificînd superior unele uleiuri din industria petrolieră și cocso-chimică, produce negru de fum de înaltă abraziune de tip HAF și ISAF — cunoscuta și apreciata marcă REBONEX — utilizat cu succes în industria anvelopelor.

Detalii și mostre se obțin la:

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE-PITEȘTI
Șoseaua Giurgiului nr. 127, Județul Argeș
Telefon: 31 080 • Telex: 018236; 018248 — ROMÂNIA

E 1446

4

APRILIE
1973
VOL. 24 p. 241—320
BUCUREŞTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min. 99 % vol. oxigen
tip 98 min. 98 % vol. oxigen
tip 97 min. 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min. 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrășământ agricol granulat, conținut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÂNT:

tip — min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46.2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95 %
ACID ACETIC 98,5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ȘI FARMACEUTIC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — BUCUREȘTI

Nr. 4
APRILIE
VOL. 24
1973

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREŞTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Cuprins

P. CRISTEA şi G. NICULESCU 241—246 Studii pentru stabilizarea 2,3-diclorpropilenei-1

B. D. BADER, M. CERGHITESCU, P. BADER şi M. TOADER 247—248 Sinteza acrilonitrilului din acetonitril şi formaldehidă

I. DRIMUŞ şi M. CL. FLORESCU 249—251 Oxidarea *n*-eicosanului cu oxigen molecular la acizi graşi

M. TOMESCU, V. PĂRĂUŞANU, I. SUCIU şi M. GEORGESCU 253—256 Reacţii de transesterificare catalizate de schimbători de ioni. Sinteza metacrilatului de butil

C. TĂRĂBĂŞEANU-MIHĂILĂ, L. FLORU şi C. DĂESCU 257—260 Coloranţi de dispersie. I. Sinteza di-(monoclormetil)-naftoxidinei

D. ROŞCA şi V. VARLAM 261—262 Granularea materialelor pulverulente cu ajutorul talerelor granulatoare

K. BRECKNER 263 Sistem de semnalizare a nivelului pentru substanţe vîscoase sub vid

A. BÎTCĂ-CERBU 264—266 Determinarea volumului cavităţilor unui material zeolitic prin sorbţia sărurilor topite

W. KRAFT şi E. KRAFT 267—273 Tehnici de optimizare în conducerea activităţii de producţie chimică

D. DOBRINESCU 274—276 Mărimea şi frecvenţa picăturilor în sisteme de contactare gaz-lichid

GH. I. JINESCU şi OCT. FLOAREA 277—284 Intensificarea operaţiilor de transfer prin utilizarea vibraţiilor. I. Sisteme disperse solide

S. CIOLAC şi P. MATEI 285—289 Metode de protecţie anticorosivă bazate pe proprietatea de pasivitate a metalelor

A. MARINESCU şi GH. ANDONIANŢ 290—292 Contribuţii privind coroziunea de contact a aluminiului eloxat

L. M. BOGDAN şi L. SCHMIDT 293—294 Metodă de laborator pentru determinarea rezistenţei la acţiunea agenţilor chimici pentru protecţii anticorosive

CHIMIE ANALITICĂ

A. CIUPIŢOIU, V. VASILESCU şi CR. OPRESCU 295—298 Determinarea 3,5-dinitro-*o*-toluamidei prin spectrometrie I.R.

G. BAIULESCU şi S. POPESCU 299—300 Determinarea polarografică a codeinei

S. WEISSBUCH şi H. W. UNTERMAN 301—304 Metode fizico-chimice automate de analiză, în industria de antibiotice

PROGRESE ÎN CHIMIE
305

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
308

DOCUMENTARE
316

RECENZII
260, 289

CHIMIMPORT

Produits de qualité supérieure pour l'industrie de la transformation du caoutchouc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE TYPE BUTADIÈNE-STYRÈNE

Assortiments:

CAROM 1500 (SBR 1500) pour articles noirs
CAROM 1502 (SBR 1502) pour articles blancs et colorés
CAROM 1712 (SBR 1712) caoutchouc synthétique étendu à l'huile minérale

NOIR DE FUMÉE

Assortiments:

REBONEX H (HAF)
REBONEX HS (HAF-HS)
REBONEX I (ISAF)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF 1)

MATÉRIAUX DE CHARGE

OXYDE DE MAGNÉSIUM
CARBONATE BASIQUE DE MAGNÉSIUM

Exportateur:

CHIMIMPOR

10, bd. Republicii
B.P. 525
Télex: 011186 et 011185
Téléphone: 16.06.36
Télégrammes:
CHIMIMPORT — Bucare

CHIMIMPOR
BUCUREȘTI

CONTENTS

P. CRISTEA, G. NICULESCU
Studies concerning the Stabilization of 2,3-Dichlorpropylene-1 241

B. D. BADER, M. CERGHIȚESCU, P. BADER, M. TOADER
Synthesis of Acrylonitrile from Acetonitrile and Formaldehyde..... 247

I. DRIMUȘ, M. CL. FLORESCU
The Oxidation of *n*-Eicosane with Molecular Oxigen in Fat Acids . . . 249

M. TOMESCU, V. PĂRĂUȘANU, I. SUCIU, M. GEORGESCU
Transesterification Reactions Catalysed by Ion Echangers. The Synthesis of Butyl Metacrylate 253

C. TĂRĂBĂȘEANU-MIHĂILĂ, L. FLORU, C. DĂESCU
Dispersion Dyestuffs. I. The Synthesis of di-(monochlormethyl)-naphtoxidine 257

D. ROȘCA, V. VARLAM
The Granulation of Pulverulent Materials by Means of Granulating Plates.. 261

K. BRECKNER
A System of Signalling the Level for Viscous Substances in Vacuo.... 263

A. BÎTCĂ-CERBU
Determining the Volume of the Cavities of a Zeolitic Material by Melted Salt Sorption 264

W. KRAFT, E. KRAFT
Optimizing Techniques in Directing the Chemical Production Activity.... 267

D. DOBRINESCU
The Size and Frequency of Drops in Gas-Liquid Contacting Systems..... 274

GH. I. JINESCU, OCT. FLOAREA
Intensifying the Transfer Operations by the Use of Vibrations. I. Solid Dispersed Systems 277

S. CIOLAC, P. MATEI
Anticorrosive Protection Methods Based on Metal Passivity Property..... 285

A. MARINESCU, GH. ANDONIANȚ
Contribution concerning the Contact Corrosion of Eloxated Aluminium 290

L. M. BOGDAN, L. SCHMIDT
A Laboratory Method for Determining the Resistance to the Action of Chemical Agents for Anticorrosive Protections 293

ANALYTICAL CHEMISTRY

A. CIUPIȚOIU, V. VASILESCU, CR. OPRESCU
Determination of 3,5-Dinitro-0-Toluamide by I. R. Spectrometry..... 295

G. BAIULESCU, S. POPESCU
The Polarographic Determination of Codeine 299

S. WEISSBUCH, H. W. UNTERMAN
Automatic Physical-Chemical Analysis Methods in the Antibiotics Industry 301

P. Cristea, G. Niculescu: **Studies concerning the Stabilization of 2,3-Dichlorpropylene-1**

The paper presents some experimental data concerning the stabilization of 2,3 dichlopropylene 1, a keeping-labile compound, liable to degradation through dehydrochlorination and oxidation. Under the conditions of a degradation accelerated by the action of temperature and light, there have been tested as stabilizers several organic compounds from the class of diphenols, epoxides, mercaptans, alcohols, aminoderivates, with properties of reducers or of reaction with the hydrochloric acid. It has been found that the optimum stabilizing action has been exerted by the derivates capable of displaying both actions. In view of their molecular structure, some other efficient stabilizers have been considered for possible use.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 241
D.C. 547.413.15

M. Tomescu, V. Părăușanu, I. Suciu, M. Georgescu: **Transesterification Reactions Catalysed by Ion Echangers. The Synthesis of Butyl Metacrylate**

The synthesis of butyl metacrylate by transesterification catalysed by strongly acid ion exchangers has been studied. The influence was also studied of catalyst acidity, temperature and molar ratio on the reaction speed and yield. The choice of the catalyst leading to optimum results has been made on the basis of the statistical Fischer – Snedecor test.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 253
D.C. 547.391.3'214

D. Roșca, V. Varlam: **The Granulation of Pulverulent Materials by Means of Granulating Plates**

The paper deals with an optimum construction of some types of granulators comprised between 1 and 6 meters, dimensioned on the basis of the relations established by the authors.
By means of these relations, it is easy to build granulators allowing to maintain the dependence between the diameter and height of the vat, the height and width of the steps.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 261
D.C. 66.099.2

A. Bîtcă-Cerbu: **Determining the Volume of the Cavities of a Zeolitic Material by Melted Salt Sorption**

A method has been worked out for determining the free volume of the cavities in the zeolitic materials with variable pure NaA zeolite content, based on the sorption of the melted sodium nitrate. From the experimentally determined value (m_z-zeolite moles/g) there have been calculated the sorption capacity, the purity etc of the zeolitic material. The values calculated agree, within an error limit of 2–3%, with the experimentally determined ones.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 264
D.C. 661.183.6

D. Dobrinescu: **The Size and Frequency of Drops in Gas — Liquid Contacting Systems**

The results are given of an experimental research concerning the equivalent diameter of the drops formed and the drop formation frequency in the individual and uniform formation field, on introducing some liquids into an air column through steel nozzles. Criterial relations are established for calculating the equivalent diameter of the drops and their formation frequency. These relations are useful in the field of chemical technology, on calculating the gas – liquid contacting apparatus for achieving some mass and heat transfer processes. The relations established can also be used for the stalagmometric determination of the superficial tension of liquids.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 274
D.C. 66.015.23/24.532.61

Gh. I. Jinescu, O. Floarea: **Intensifying the Transfer Operations by the Use of Vibrations. I. Solid Dispersed Systems**

The paper presents the influence of vertical vibrations on the layers formed of dispersed solids. The use of vibrations in the solid particle layers creates a dynamic state similar to the fluidified layers, called *vibrofluidised* state. Some information is also given concerning the influence of the dynamics of solid particles on the mass and heat transfer operations in the sense of their intensification, and the different ways of expressing the efficiency of the utilization of vibrations in transfer operations. The technological and economic advantages are exemplified by means of some industrial applications.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 277
D.C. 66.015.23/.24:66.096.5

A. Marinescu, G. Andonianț: **Contribution concerning the Contact Corrosion of Eloxated Aluminium**

The authors have used aluminium units with steel parts electrochemically covered with zinc, cadmium, coppernickel-chromium, nickel-chromium and with stainless steel parts for experiments.
The resistance to corrosion contact has been checked in laboratory by using the Corrodkote methods and saline dust. By comparing the results it has been found that in the case of aluminium eloxated with cadmiated steel or with stainless steel, the effects of contact corrosion are little noticeable. By contrast, in the case of joints of eloxated aluminium with steel covered with Cu–Ni–Cr or Ni–Cr, the contact corrosion is very strong.
In conclusion, the contact of Al 6063 with cadmiated steel is a joint admissible from the viewpoint of corrosion resistance and can successfully replace the unit Al eloxated-stainless OL.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 290
D.C. 620.193:669.71

S. Weissbuch, H. W. Unterman: **Automatic Physical-Chemical Analysis Methods in the Antibiotics Industry**

The automatic physical-chemical determination methods used in the antibiotics industry are reviewed. They are classified according do their basic principle and some reference is made to the most important classes of antibiotics. The advantages offered by the automation of the analyses are pointed out and the results are compared with those obtained by the manual and microbiological methods.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 301
D.C. 615.779.92/.93:543.5

СОДЕРЖАНИЕ

П. КРИСТЯ, Г. НИКУЛЕСКУ
Изучение по стабилизации 2,3-дихлорпропилена-1 241

Б.Д. БАДЯ, М. ЧЕРГИТЕСКУ, П. БАДЕР, М. ТОАДЕР
Синтез акрилонитрила из ацетонитрила и формальдегида . . . 247

И. ДРИМУЩ, М. КЛ. ФЛОРЕСКУ
Окисление *n*-эйкосана молекулярным кислородом у жирных кислот 249

М. ТОМЕСКУ, В. ПЭРЭУШАНУ, И. СУЧИУ, М. ЖЕОРЖЕСКУ
Реакции по трансэстерификации-катализированные ионообменниками. Синтез бутилового метакрилата 253

К. ТЭРЭБЭШАНУ-МИХЭИЛЭ, И. ФЛОРУ, К. ДЭЕСКУ
Дисперсные красители 1. Синтез ди-(монохлорметил нафтоксидина) 257

Д. РОШКА, В. ВАРЛАМ
Гранулирование сыпучих материалов при помощи гранулирующих тарелок 261

К. БРЕКНЕР
Сигнальная система уровня для вискозных веществ под вакуумом 263

А. БЫТКЭ-ЧЕРБУ
Определение объема впадин цеолитного материала путем поглощения растопленной соли..... 264

В. КРАФТ, Е. КРАФТ
Техники по оптимизации приуправлении работой химического производства 267

Д. ДОБРИНЕСКУ
Величина и частота капель в газо-жидкостной контактнойсистеме 274

Г. И. ЖИНЕСКУ, О. ФЛОАРЯ
Интенсификация оперцийа по перемещению путем применения вибраций. 1. Дисперсные системы для твердых веществ 277

С. ЧОЛАК, П. МАТЕЙ
Методы антикоррозионной защиты основанные на свойствах пассивации металлов 285

А. МАРИНЕСКУ, Г. АНДОНИАНЦ
К вопросу контактной коррозии элоксированного алюминия 290

Л. М. БОГДАН, Л. ШМИДТ
Лабораторный методпоопределению сопротивления действию химических агентов для антикоррозионной защиты 293

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. ЧУПИЦОЮ, В. ВАСИЛЕСКУ, ХР. ОПРЕСКУ
Определение 3,5-динитро-о-толуамида путем И. К. спектрометрии 295

Г. БАЮЛЕСКУ, С. ПОПЕСКУ
Полярографическое определение кодеина 299

С. ВАЙСБУХ, Х. В. УНТЕРМАН
Автоматические физико-химические методы анализа в промышленности антибиотиков 301

П. Кристя, Г. Никулеску: **Изучение по стабилизации 2,3-дихлорпропилена-1**

В работе приводятся опытные данные по стабилизации 2—3 дихлорпропилена 1, неустойчивое соединение при хранении, способное деградироваться путем дегидрохлорирования и окисления. В условиях быстрого деградирования под действием температуры и света, тестируются в качестве стабилизаторов множество органических соединений из класса дифенолов, эпоксидов, меркаптанов, спиртов, аминопроизводных, с редукционными или реакционными свойствами с соляной кислотой. Констатируют что оптимальное действие по стабилизации имеют те производные которые способны проявить оба действия. Характеристики их молекулярной структуры дают возможность предусмотреть и другие эффективные стабилизаторы.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 241
Д.К. 547.413,15

М. Томеску, В. Пэрэушану, И. Сучиу, М. Жеоржеску: **Реакции по трансэстерификации катализированные ионообменниками. Синтез бутилового метакрилата.**

Изучали синтез бутилового метакрилата путем трансэстерификации катализированной сильно окислительными ионообменниками. Изучали влияние кислотности катализаторов, температуры и молярного отношения на реакционную скорость и на выход.
Катализатор который приводит к оптимальным результатам был выбран на основании теста Статистик Фишер-Снедекор.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 253
Д.К. 547.391.3'214

Д. Рошка, В. Варлам: **Гранулирование сыпучих материалов при помощи гранулирующих тарелок.**

Статья относится к оптимальной конструкции некоторых типов грануляторов с размерами взятыми между 1—6 м, на основе отношений установленных авторами. При помощи этих отношений можно изготовить грануляторы которые могли бы сохранять зависимость между диаметром чана, высотой чана, шириной ступеней и их высотой.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 261
Д.К. 66·099.2

А. Быткэ-Чербу: **Определение объема впадин цеолитного материала путем поглощения растопленной соли**

Разработали метод определения свободного объема впадин в цеолитных материалах с изменяемым составом чистого цеолита NaA, основанный на поглощении растопленного азстата натрия. Из определенной опытом величины (m_z моли цеолит/г) расчитали способность поглощения, чистоту итд. Расчитанные величины согласуются с величинами определенными опытным путем в границах погрешности в 2—3%.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 264
Д.К. 661.183.6

Д. Добринеску: **Величина и частота капель в газо-жидкостной контактной системе.**

Приводится результаты опытного исследования относительно эквивалентного диаметра образуемых капель и частотой образования капель в области индивидуального и однообразного их появления, при вводе ряда жидкостей через стальные сопла в колонну с воздухом. Устанавливаются критериальные отношения для расчета эквивалентного диаметра капель и частотой их образования. Эти отношения полезны для химической технологии, при расчете контактной газо-жидкостной аппаратуры, для проведения ряда процессов по массопередаче или теплопередаче. Установленные отношения могут применятся и для сталагмометрического определения поверхостного давления жидкостей.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 274
Д.К. 66.015.23/.24:532.61

Г. И. Жинеску, О. Флоаря: **Интенсификация операций по перемещению путем применения вибраций.** 1. **Дисперсные системы для твердых веществ.**

В работе приводится влияние вертикальных вибраций на слои образованные из твердых дисперсных веществ. Применение вибраций в слоях с твердыми частицами образует динамическое состояние похожее на флюидизированный слой называемый **виброфлюдизированное** состояние. В работе показывается влияние динамики твердых частиц на операции по передаче массы и тепла в смысле их интенсификации, различные способы выражения эффективности применения вибраций в операциях перемещения и технологические и экономические преимущества показанные для нескольких промышленных применений.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 277
Д.К. 66.015.23/.24:66.096.5

А. Маринеску, Г. Андонианц: **К вопросу контактной коррозии элоксированного алюминия:**

Авторы применили алюминиевые ансамбли с деталями покрытыми электрохимически цинком, кадмием, медью-никелем-хромом, никелем-хромом и детали из нержавеющей стали для испытании. Проверка коррозионной контактной устойчивости провели в лаборатории применяя метод Корродкоте и солесодержаций туман. Сопоставление полученных результатов показало что в случае ансамбля элоксированного алюминия с кадмиированной сталью или с нержавеющей сталью эффекты контактной коррозии мало чувствительны. Напротив, в случае соединения элоксированного алюминия со сталью покрытой Cu-Ni-Cr, или Ni-Cr контактная коррозия очень сильна. В заключении, контакт Al 6063 с кадмиированной сталью является допустимым соединением с точки зрения коррозийонной устойчивости и может с успехом заменить ансамбль элоксированный Al-нержавеющая сталь QL

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 290
Д.К. 620.193:669.71

INHALT

P. CRISTEA, G. NICULESCU

Untersuchung im Hinblick auf die Stabilisierung des 2,3-Dichlorpropylens-1 241

B. D. BADER, M. CERGHITESCU, P. BADER, M. TOADER

Synthese des Akrylnitrils aus Azetonitril und Formaldehyd 247

I. DRIMUŞ, M. CL. FLORESCU

Oxydation des *n*-Eikosans mit Molekularsauerstoff zu Fettsäure 249

M. TOMESCU, V. PĂRĂUŞANU, I. SUCIU, M. GEORGESCU

Reaktionen der katalytischen Transesterifikation der Ionenaustauscher. Synthese des Butylmethakrylats 253

C. TĂRĂBĂŞEANU-MIHĂILĂ, L. FLORU, C. DĂESCU

Dispersionsfarbstoffe .I. Synthese des Di-(Monochlormethyl)-Naphtoxydins 257

D. ROŞCA, V. VARLAM

Körnung pulverförmiger Stoffe mit Hilfe von Feinbrechertellern 261

K. BRECKNER

System für Pegelstanzanzeige für zähflüssige Stoffe im Vakuum 263

A. BÎTCĂ-CERBU

Bestimmung des Hohlraumvolumens eines zeolithischen Stoffes durch Sorption der geschmolzenen Salze 264

W. KRAFT, E. KRAFT

Optimierungsverfahren in der Leitung der chemischen Produktionstätigkeit.. 267

D. DOBRINESCU

Grösse und Häufigkeit der Tropfen in Kontaktionssystemen Gas-Flüssigkeit 274

GH. I. JINESCU, OCT. FLOAREA

Intensivierung der Übertragungsbearbeitung durch Verwendung der Schwingungen .I. Feste dispergierte Systeme 277

S. CIOLAC, P. MATEI

Methoden des Korrosionsschutzes aufgrund der Passivierungseigenschaften der Metalle 285

A. MARINESCU GH. ANDONIANŢ

Beiträge in bezug auf die Kontaktkorrosion des eloxierten Aluminiums..... 290

L. M. BOGDAN, L. SCHIMDT

Labormethode zur Bestimmung der Festigkeit gegenüber der Einwirkung chemischer Agenzien für den Korrosionsschutz 293

ANALYTISCHE CHEMIE

A. CIUPIŢOIU, V. VASILESCU, CR. OPRESCU

Nachweis des 3,5-Dinitro-*o*-Toluamids durch Infrarot-Spektrometrie.... 295

G. BAIULESCU, S. POPESCU

Polarographischer Nachweis des Kodeins 299

S. WEISSBUCH, H. W. UNTERMANN

Automatische physikalische und chemische Analysemethoden in der Antibiotikaindustrie 301

P. Cristea, G. Niculescu: **Untersuchungen im Hinblick auf die Stabilisierung des 2,3-Dichlorpropylen.-1**

Die Arbeit umfasst Versuchsdaten in bezug auf die Stabilisierung des 2-3-Dichlorpropylens-1, einer Verbindung mit labilen Aufbewahrungsmöglichkeiten, die einer Zersetzung durch Dehydrochlorierung und Oxydation ausgesetzt ist. Unter den Bedingungen einer beschleunigten Zersetzung durch Temperatur- und Lichteinwirkung, werden als Stabilisatoren mehrere organische Verbindungen aus der Klasse der Diphenole, Epoxyde, Merkaptane, Alkohole, Aminoderivate mit reduzierenden oder Reaktionseigenschaften gegenüber der Salzsäure getestet. Es wurde festgestellt, dass jene Derivate sich am besten für Stabilisationszwecke eigenen, die beide Wirkungen ausüben können. Die Kennzeichen ihrer Molekularstruktur ermöglicht die Bereitstellung auch anderer wirksamer Stabilisatoren.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 241
D.K. 547.413.15

M. Tomescu, V. Părăuşanu, I. Suciu, M. Georgescu: **Reaktionen der katalytischen Transesterifikation der Ionenaustauscher. Synthese des Butylmethakrylats**

Es wurde die Synthese des Butylmethakrylats durch katalytische Transesterifikation stark sauerer Ionenaustauscher untersucht. Der Einfluss der Azidität der Katalysatoren, der Temperatur und des Molarverhältnisses auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute wird analysiert. Die Wahl des Katalysators mit optimalen Ergebnissen erfolgte aufgrund des statistischen Fischer-Snedecor-Testes.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 253
D.K. 547,391.3'214

D. Roşca, V. Varlam: **Körnung pulverförmiger Stoffe mit Hilfe von Feinbrechertellern**

Die optimale Bauweise einiger Feinbrechertypen zwischen 1—6 m, die aufgrund der vom Verfasser festgelegten Beziehungen bemessen wurden, wird beschrieben. Mit Hilfe dieser Beziehungen können Feinbrecher gebaut werden, bei denen die Abhängigkeit zwischen dem Trogdruchmesser, der Troghöhe, der Stufenbreite und deren Höhe beibehalten werden kann.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 261
D.K. 66.099.2

A. Bîtcă-Cerbu: **Bestimmung des Hohlraumvolumens eines zeolithischen Stoffes durch Sorption der geschmolzenen Salze**

Es wurde eine Bestimmungsmethode des freien Hohlraumvolumens in zeolithischen Stoffen mit veränderlichem Gehalt an reinem Zeolith NaA entwickelt, die auf der Sorbtion des geschmolzenen Natriumsalpeter fusst. Aus dem experimentell bestimmten Wert (m_z-Mol Zeolith/g) wird die Sorbtionskapazität, Reinheit u.a. Faktoren des zeolitischen Stoffes berechnet. Die berechneten Werte stimmen im Fehlbereich von 2—3% mit den experimentellen Daten überein.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 264
D.K. 661.183.6

D. Dobrinescu: **Grösse und Häufigkeit der Tropfen in Kontaktionssystemen Gas-Flüssigkeit**

Es werden die Ergebnisse einer Experimentalforschung dargelegt, im Zusammenhang mit dem Äquivalenzdurchmesser der gebildeten Tropfen und der Häufigkeit der Tropfenbildung im Bereich der einzelnen und gleichförmigen Bildung derselben, bei der Einführung von Flüssigkeiten durch Stahldüsen in eine Luftsäule. Dabei werden Kriteriumsbeziehungen für die Berechnung des Äquivalenzdurchmessers der Tropfen und deren Bildungshäufigkeit festgelegt. Diese Beziehungen sind für die Chemietechnologie, die Berechnung der Kontaktionsgeräte Gas-Flüssigkeit, und die Festlegung von Prozessen für Massen- oder Wärmeübertragung von grossem Nutzen. Ferner können sie auch zur stalagmometrischen Bestimmung der Oberflächenspannug der Flüssigkeiten dienen.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 274
D.K. 66.015.23/.24:532.61

Gh. I. Jinescu, O. Floarea: **Intensivierung der Übertragungsbearbeitung durch Verwendung der Schwingungen. I. Feste dispergierte Systeme**

In der Arbeit wird auf den Einfluss der senkrechten Schwingungen auf die, aus dispergierten Festteilchen gebildeten Schichten hingewiesen. Die Verwendung von Schwingungen in Schichten aus Festteilchen bewirkt einen dynamischen Zustand, ähnlich wie beim Fliessbett, der vibrofluidisierter Zustand genannt wird. Es wird der Einfluss der Dynamik der Festteilchen auf die Massen- und Wärmeübertragung im Sinne deren Intensifikation hervorgehoben und die verschiedenen Ausdrucksmöglichkeiten für die Wirksamkeit der Nutzung der Schwingung in der Übertragungsbearbeitung dargelegt. Die dabei verzeichneten technologischen und wirtschaftlichen Vorteile werden an Hand einiger Beispiele aus der Industrie veranschaulicht.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 277
D.K. 66.015.23/.24:66.096.5

S. Weissbuch, H. W. Untermann: **Automatische physikalisch-chemische Analysemethoden in der Antibiotikaindustrie**

Die Arbeit gibt eine allgemeine Übersicht über die automatischen physikalisch-chemischen Methoden, die in der Antibiotikaindustrie Anwendung finden. Sie werden aufgrund ihres Prinzips eingestuft, wobei auf die wichtigsten Antibiotikaklassen Bezug genommen wird. Die Verfasser weisen auf die Vorteile der Automatisierung der Analysen hin und vergleichen die dabei erzielten Ergebnisse mit den Daten, der von Hand vorgenommenen und mikrobiologischen Analysemethoden.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 301
D.K. 615.779.92/.93:543.5

A. Marinescu, Gh. Andonianţ: **Beiträge in bezug auf die Kontaktkorrosion des eloxierten Aluminiums**

Die Verfasser testeten Verbindungen von Aluminium und Werkstücken aus Stahl, die auf elektrochemischem Weg mit Zink, Kadmium, Kupfer-Nickel-Chrom, überzogen wurden, sowie mit Nickel-Chrom Werkstücken aus rostfreiem Stahl.
Die Prüfung der Widerstandsfähigkeit gegenüber der Kontaktkorrosion erfolgte im Laboratorium mit Hilfe der Corrodkote-Methode und mit Salzsprühnebel. Ein Vergleich der erzielten Ergebnisse zeigte, dass im Falle der Verbindungen von eloxiertem Aluminium und verkadmetem oder rostfreiem Stahl, die Wirkung der Kontaktkorrosion kaum spürbar ist. Bei Verbindungen von eloxiertem Aluminium und Stahl mit Cu—Ni—Cr— oder Ni—Cr—Überzug ist die Kontaktkorrosion hingegen stark ausgeprägt. Schlussfolgernd ist der Kontakt zwischen Al 6063 und verkadmeten Stahl vom Standpunkt des Korrosionsschutzes zulässig und kann erfolgreich die Verbindungen von eloxiertem Aluminium und rostfreien Stahl ersetzen.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 4, p. 290
D.K. 620.193:669.71

SOMMAIRE

P. CRISTEA, G. NICULESCU

Etudes sur la stabilisation du 2,3-dichloropropylène-1 241

B. D. BADER, M. CERGHITESCU, P. BADER, M. TOADER

La synthèse de l'acrylonitrile à partir d'acrylonitrile et formaldéhyde.... 247

I. DRIMUȘ, M. CL. FLORESCU

L'oxydation du *n*-eicosane à l'oxygène moléculaire chez les acides gras 249

M. TOMESCU, V. PĂRĂUȘANU, I. SUCIU, M. GEORGESCU

Réactions de transestérification catalysées par des échangeurs d'ions. La synthèse du métacrylate de butyl..... 253

C. TĂRĂBĂȘEANU-MIHĂILĂ, L. FLORU, C. DĂESCU

Colorants de dispersion. I. La synthèse de la di-(monochlorméthyle)-naphtoxydine 257

D. ROȘCA, V. VARLAM

La granulation des matériaux pulvérulents à l'aide des plateaux granulateurs 261

K. BRECKNER

Système de signalisation du niveau pour des substances visqueuses sous le vide 263

A. BÎTCĂ-CERBU

Détermination du volume des cavités d'un matériel zéolithique par sorption des sels fondus 264

W. KRAFT, E. KRAFT

Techniques d'optimisation dans la direction de l'activité de production chimique 267

D. DOBRINESCU

La grosseur et la fréquence des gouttes dans des systèmes de contraction gaz-liquide 274

GH. I. JINESCU, OCT. FLOAREA

L'intensification des opérations de transfert par l'utilisation des vibrations. I. Systèmes dispersés solides..... 277

S. CIOLAC, P. MATEI

Méthodes de protection anticorrosive basées sur la propriété de passivité des métaux 285

A. MARINESCU, GH. ANDONIANȚ

Contributions au problème de la corrosion de contact de l'aluminium éloxé.... 290

L. M. BOGDAN, L. SCHMIDT

Méthode de laboratoire pour déterminer la résistance à l'action des agents chimiques afin de réaliser des protections anticorrosives 293

CHIMIE ANALYTIQUE

A. CIUPIȚOIU, V. VASILESCU, CR. OPRESCU

Détermination de la 3,5-dinitro-0-toluamide par spectrométrie en I.R..... 295

G. BAIULESCU, S. POPESCU

Détermination polarographique de la codéine 299

S. WEISSBUCH, H. W. UNTERMANN

Méthodes physico-chimiques automatiques d'analyse dans l'industrie des antibiotiques 301

P. Cristea, G. Niculescu: **Etudes sur la stabilisation du 2,3-dichloropropylène-1**

L'article présente des données expérimentales sur la stabilisation du 2,3 dichloropropylène 1, composé labile à la conservation, susceptible de dégradation par déhydrochloruration et oxydation. Dans des conditions de dégradation accélérée par l'action de la température et de la lumière, on essaye comme stabilisateurs plusieurs composés organiques de la classe des diphénols, époxydes, mercaptans, alcools, aminoderivés, ayant des propriétés de réducteurs ou de réaction avec l'acide chlorhydrique. On constate que l'action optimum de stabilisation appartient aux dérivés capables d'exercer les deux actions. Les caractéristiques de leur structure moléculaire donnent la possibilité d'envisager aussi d'autres stabilisateurs efficaces.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4 p. 241
C.D. 547.413.15

M. Tomescu, V. Părăușanu, I. Suciu, M. Georgescu: **Réactions de transestérification catalysées par les échangeurs d'ions. La synthèse du métacrylate de butyl**

On a étudié la synthèse du métacrylate de butyl par transestérification catalysée par des échangeurs d'ions fortement acides. L'influence de l'acidité des catalyseurs, de la température et du rapport molaire sur la vitesse de réaction et le rendement a également été étudiée. Le choix du catalyseur permettant d'aboutir à des résultats optimums a été effectué sur la base du test statistique Fischer – Snedecor.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 253
C.D. 547.391.3'214

D. Roșca, V. Varlam: **La granulation des matériaux pulvérulents à l'aide des plateaux granulateurs**

L'article se réfère à une construction optimum de certains types de granulateurs compris entre 1 et 6 m., les dimensions étant fixées sur la base des relations établies par les auteurs.
A l'aide de ces relations, on peut construire des granulateurs par lesquels on peut maintenir la dépendance entre le diamètre de la cuve, la hauteur de celle-ci, la largeur, ainsi que la hauteur des marches.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 261
C.D. 66.099.2

A. Bîtcă-Cerbu: **Détermination du volume des cavités d'un matériel zéolithique par sorption des sels fondus**

On a élaboré une méthode pour déterminer le volume libre des cavités dans les matériaux zéolithiques à teneur variable de zéolithe Na A pur, basée sur la sorption de l'azotate de sodium fondu.
A partir de la valeur déterminée par voie expérimentale (m_z-moles de zéolithe/g), on a calculé la capacité de sorption, la pureté etc., du matériel zéolithique. Les valeurs calculées coincident, dans la limite d'une erreur de 2–3%, avec celles déterminées par voie expérimentale.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 264
C.D. 661.183.6

D. Dobrinescu: **La grosseur et la fréquence des gouttes dans des systèmes de contraction gaz-liquide**

On présente les résultats d'une recherche expérimentale portant sur le diamètre équivalent des gouttes formées et la fréquence de la formation des gouttes, dans le domaine de formation individuelle et uniforme de celles-ci, lors de l'introduction de certains liquides dans une colonne à air à travers des pointeaux en acier. On établit des relations critérielles pour calculer le diamètre équivalent des gouttes et la fréquence de la formation de celles-ci. Ces relations sont utiles dans la technologie chimique pour calculer les appareils à contacter gaz – liquide, en vue de réaliser des processus de transfert de masse ou de chaleur. Les relations établies peuvent aussi être utilisées pour la détermination stalagmométrique de la tension superficielle des liquides.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 274
C.D. 66.015.23/.24:532.61

Gh. I. Jinescu, O. Floarea: **L'intensification des opérations de transfert par l'utilisation des vibrations. I. Systèmes dispersés solides**

L'article présente l'influence des vibrations verticales sur les couches constituées de solides dispersés. L'utilisation des vibrations dans les couches de particules solides crée un état dynamique semblable aux couches fluidisées, appelé état *vibrofluidisé*. Des considérations sont faites sur l'influence de la dynamique des particules solides sur les opérations de transfert de masse et de chaleur, dans le sens de l'intensification de celles-ci, sur les différentes modalités d'exprimer l'efficacité de l'utilisation des vibrations dans les opérations de transfert et sur les avantages technologiques et économiques exemplifiés par quelques applications industrielles.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 277
C.D. 66.015.23/.24;66.096.5

S. Weissbuch, H. W. Untermann: **Méthodes physico-chimiques automatiques d'analyse dans l'industrie des antitbiotiques**

On présente une étude d'ensemble sur les méthodes physico-chimiques automatiques de détermination appliquées dans l'industrie des antibiotiques. Elles sont classifiées selon le principe sur lesquelles elles sont fondées et des références sont faites au sujet des principales classes d'antibiotiques.
On indique les avantages de l'automatisation des analyses et on compare les résultats à ceux obtenus par les méthodes manuelles et microbiologiques.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 301
C.D. 615.779.92/.93:543.5

A. Marinescu, Gh. Andonianț: **Contributions au problème de la corrosion de contact de l'aluminium éloxé**

Les auteurs ont utilisé des ensembles d'aluminium aux pièces en acier recouvertes électrochimiquement par du zinc, du cadmium, du cuivre-nickel-chrome, nickel-chrome et aux pièces en acier inoxydable pour expérimentations.
La vérification de la résistance à la corrosion de contact a été effectuée au laboratoire, en utilisant les méthodes Corrodkote et du brouillard salin. En comparant les résultats obtenus, on a constaté que, dans le cas de l'ensemble aluminium éloxé avec acier cadmié ou avec acier inoxydable, les effets de la corrosion de contact sont peu sensibles. Par contre, dans le cas des combinaisons de l'aluminium éloxé avec l'acier recouvert de Cu–Ni–Cr ou Ni–Cr, la corrosion de contact est très forte.
En conclusion, le contact de l'Al 6063 avec l'acier cadmié est une combinaison admise du point de vue de la résistance à la corrosion et peut remplacer avec succès l'ensemble Al éloxé-OL inoxydable.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 4, p. 290
C.D. 620.193:669.71

Paraschiva Cristea și G. Niculescu

STUDII PENTRU

STABILIZAREA 2,3-DICLORPROPILENEI-1

Este cunoscut faptul că produșii cloruraţi, atît cei saturaţi cît și cei nesaturaţi sînt susceptibili de a suferi reacţii de degradare la păstrare în timp, sub influenţa temperaturii și luminii, evidenţiate prin modificarea culorii și creșterea acidităţii.

La chimizarea 1,2,3-triclorpropanului, produs secundar la fabricarea epiclorhidrinei, se obţine 2,3-diclorpropilena-1, substanţă utilă ca nematocid sau reactant în sinteze organice.

Scopul lucrării este alegerea unui stabilizator adecvat al acesteia, prin testarea mai multor substanţe stabilizatoare, dintre cele accesibile și susceptibile de această acţiune.

1. Premise teoretice

Degradarea diclorpropilenelor poate fi, în general, rezultatul a două reacţii: eliminare de acid clorhidric și autooxidare prin prezenţa oxigenului din aer sau a unor impurităţi cu proprietăţi oxidante (peroxizi).

De asemenea, este posibilă polimerizarea la dubla legătură.

Asupra dehidroclorurării, se consideră că eliminarea acidului clorhidric are loc și la temperatură normală, iar acidul eliminat are acţiune autocatalitică asupra reacţiei sau că acţiunea catalitică se datorează unor metale (ca fier și zinc), în prezenţa acidului eliberat. Rolul stabilizatorului ar fi neutralizarea acidului format, consumîndu-se stoichiometric, pe măsura desfășurării reacţiei. Antioxidanţii ca atare nu au acţiune stabilizatoare relativ la dehidroclorurare.

În privinţa autooxidării, se cunoaște că aceasta are loc prin reacţie înlănţuită, cu perioadă de inducţie caracteristică, mărită de prezenţa unui antioxidant, sau scurtată de introducere de oxigen, de peroxizi, de expunere la lumină sau de creșterea temperaturii. Reacţia de bază este dată în continuare împreună cu reacţia antioxidantului. Aceasta este, în general, o substanţă reducătoare, cu o capacitate de a reţine în moleculă oxigenul radicalic sau radicalul peroxidic, într-o combinaţie ce nu mai propagă lanţul radicalic, sau de a ceda hidrogen din moleculă. Antioxidanţii cunoscuţi sînt din clasa fenolilor, epoxizilor, aminoderivaţilor, derivaţilor cu sulf mercaptanic, compușilor organici cu fosfor sau cu funcţii mixte, din aceleași categorii, în general avînd deci grupe funcţionale cu electroni neparticipanţi, susceptibili a fi cedaţi la reacţia de oxidare. Reacţiile de autooxidare în prezenţa antioxidantului sînt:

1. $RH + \text{iniţiator} \rightarrow R\cdot$ — iniţiere
2. $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ — propagare
3. $RH + ROO\cdot \rightarrow ROOH + R\cdot$ — propagare
4. $ROO\cdot + AH \rightarrow$ produs inert — terminare
   $R\cdot + AH \rightarrow$ produs inert — terminare

RH = produsul autooxidabil

AH = antioxidantul

Prezenţa antioxidantului fie că mărește perioada de inducţie, reacţionînd cu iniţiatorii de lanţ prezenţi pînă la consumarea sa, fie că blochează catena radicalică în creștere sau a produsului peroxidic, în perioada de propagare. Asupra influenţei cantităţii de antioxidant se poate spune că ea este, în general, redusă faţă de produsul oxidabil, dată fiind funcţia de inhibitor în reacţia de iniţiere. Se distinge o concentraţie-limită la care nu mai are loc formarea hidroperoxidului, concentraţie peste care, acţiunea inhibantă scade ca eficacitate, dată fiind tendinţa antioxidantului de a se oxida direct, fără a mai influenţa mecanismul reacţiei de autooxidare a substanţei oxidabile. Toate aceste informaţii din literatură au caracter general. În cazul diclorpropienelor nu este exclusă degradarea dublei legături, așa ca în cazul policlorurii de vinil.

Literatura de brevete pentru stabilizarea produșilor cloruraţi, saturaţi sau nesaturaţi este voluminoasă. În tabela 1 se încearcă sistematizarea datelor. Se observă că antioxidantul este în concentraţie de 0,01—0,5%. În privinţa metodei de testare a acţiunii stabilizatoare, în majoritatea brevetelor, se practică testarea în condiţii mai severe de accelerare a reacţiilor de dehidroclorurare și oxidare (la temperatură cu refluxare, eventual cu iradiere în ultraviolet), ceea ce dă posibilitatea obţinerii de rezultate concludente după 50—100 ore de testare. Degradarea este urmărită prin culoarea produsului [16, 37, 21], sau prin concentraţia acidului clorhidric apărut [22, 28]. Se observă, de asemenea, utilizarea amestecurilor de stabilizatori, pentru obţinerea efectului sinergetic.

2. Date experimentale. Condiţii de lucru alese

Avîndu-se în vedere scopul acestei lucrări, s-a considerat că este adevărată testarea în condiţii severe de degradare, în scopul selectării mai rapide (după

Tabela 1

SUBSTANȚE STABILIZATOARE PENTRU PRODUSE CLORURATE

Nr. crt.	Stabilizatorul	Cantitate, % față de produs	Timp de verificare	Produsul stabilizat	Sursa
0	1	2	3	4	5
1	Compuși organici cu S	0,01—0,1	—	monoclorbutilene	[3]
2	Rășini schimbătoare de ioni + + NET_3	0,02	—	tricloretilena	[4]
3	Compuși cu S	—	—	hidrocarburi halogenate	[5]
4	Izocianați	0,2—0,3	—	tricloretilena	[6]
5	N-metilfuran Tetrahidrofuran	0,0075 0,15	—	tetracloretilenă	[7]
6	3-Butilennitril metaacrilonitril	0,005—1,0	—	hidrocarburi clorurate	[8]
7	Dialilamină tripropilenamină	0,005—1,0	—	cloroform hexacloretan	[9]
8	Butilenoxid Glicidol	0,28 0,06	— —	hidrocarburi halogenate	[10]
9	Fenol, crezol (săruri de Naoleat stearat)	0,1—0,2 0,005—0,02	— —	tricloretilenă percloretilenă	[11]
10	Et_3P	0,005—1%	—	tricloretilenă percloretilenă	[12]
11	1,4-Dioxan $MeNO_2$ Alcool butilic sec.	4% 0,5 0,5	— 7 zile	tricloretilenă	[13]
12	Dietilamină tri-*i*-propilamina	0,005·1%	—	tetracloretilenă	[14]
13	Derivați cu azot	0,01—0,3%	—	tetracloretilenă dicloretilenă tricloretilenă	[15]
14	1,4-Dioxan	0,5 1,5	—	tricloretan	[16]
15	Epoxibutan 2-metilizobutilpirazina	—	—	tetracloretan tricloretan	[17]
16	Ditio-*p*-oxation	2—4%	—	1,1,1-tricloretan	[18]
17	1,3-ciclopentadienă 1-metoxi-1,3-butadiena	0,01—1	—	tricloretilenă	[19]
18	Furfurol, dimetilhidrazonă	0,05—0,005		tricloretilenă percloretilenă	[20]
19	Acetonă metiletilcetonă	0,5—1%	refluxat	cloroform	[21]
20	Amine	0,001	48 h	dicloretilenă tricloretilenă percloretilenă	[22]
21	Terțbutilalcool Nitrometan Alcool amilic terțiar	2,0 2,0 1,0	—	1,1,1-tricloretan	[23]
22	Esteri ai borului	0,5	refluxat 66 h	hidrocarburi clorurate	[24]

(continuare tabela 1)

0	1	2	3	4	5
23	Paradimetilbenzaldehida	0,01—0,1	—	1,1,1-tricloretan	[25]
24	Compuşi nitro sau nitrici-acrilaţi	—	—	1,1,1-triclormetan	[26]
25	Alcool propargilic Tricinat de sodiu Trimetilpentan	0,005—0,1 0,01—0,2 0,01—0,5	—	percloretilenă	[27]
26	Eteri ciclici terţ-butanol		refluxare 50 h	1,1,1-tricloretan	[28]
27	Diizobutilamină alcool izoamilic Epiclorhidrină	0,0001—0,001 0,0001—0,01 0,001 —0,001	refluxare 72 h	tetracloretilena	[29]
28	Piridină Picolină Morfolonă	0,001—0,1	refluxare 144 h	tetracloretilena	[30]
29	1,3,5-Trioxan	0,75 —3	—	1,1,1-tricloretan	[31]
30	Amine epoxizi cetone	0,02—0,03 0,1 —0,5 0,5 —0,1		tricloretilena	[32]
31	$FeCl_3$ Acetat de amoniu	0,1 0,5	2 h	3,4-diclor 2-butilene	[33]
32	Trimetilolpropanfosfit Trifenilfosfit	—	—	hidrocarburi alifatice clorurate	[34]
33	Tricrezilfosfat aldehidă	—	—	1,1,1-tetracloretan şi derivaţi alifatici	[35]
34	Chinonă Benzonochinonă			hidrocarburi alifatice clorurate	[36]
35	sec. terţ-alcool $C_3 - C_5$ Epoxid $C_3 - C_8$	0,15 0,12	—	tricloretilenă	[37]
36	1,2-Diclordiazonă N-metilpirol N-etilpirol			tricloretilene tricloretilenă	[38]
37	Derivaţi *o,p* substituiţi ai fenolului	0,02 orto 0,02 para 0,01 $(o+p)$	refluxare 18 h		[39]

circa 70 de ore de experimentare) a calităţilor antioxidantului. Toţi antioxidanţii au fost testaţi în aceleaşi condiţii (la 95—100°C), în concentraţie de 0,5% faţă de diclorpropilenă. Excepţii la valoarea temperaturii apar cînd s-au adoptat valori mai reduse la testarea antioxidanţilor volatili (propilen-oxid). De asemenea, în unele testări s-au folosit concentraţii mai mici sau mai mari de antioxidanţi.

Substanţele stabilizatoare pentru testare s-au ales pe baza următoarelor criterii:

— să poată manifesta o acţiune de stabilizant la dehidroclorurare sau de antioxidant, sau ambele;

— să fie puţin volatile pentru a se minimaliza efectul pierderilor la testare;

— să nu dea cu substanţa de stabilizat sau cu impurităţile acesteia o coloraţie intensă, care să dăuneze calităţii produsului în general;

— să fie accesibil, în raport şi cu concentraţia necesară.

Drept substanţă de stabilizat s-a folosit 2, 3-diclorpropilenă-1, de concentraţie 97%, produsă la scară de laborator, prin dehidroclorurarea triclorpropanului în mediu alcalin de NaOH, urmată de distilarea 2,3-diclorpropilenei formate.

Compoziţia produsului este următoarea:

Analiză cromatografică		Analiză chimică	
2,3-diclorpropilenă-1	= 96,8%	H_2O(KF)	= 0,025%
1,3-diclorpropilenă	= 2,3 %	Cl^-	= 0,02%
1,2,3-triclorpropan	= 0,48%	culoare	= 25 Hazen

Testările s-au executat în flacoane de sticlă cu şlif rodat, prevăzute cu refrigerent de reflux. S-au cîntărit stabilizatori şi s-a adăugat apoi, în cantităţi

Tabela 2

CARACTERISTICI ALE STABILIZATORILOR UTILIZAŢI

Denumire	Puritate	Pf	Solubil insolubil	Observaţie la adăugarea stabilizatorului
Epiclorhidrină	p.a.	117	S	Incolor
Trietanolamină	p.a.	(278)150	I	Nu este miscibil apar două faze
Hidrochinonă	c.p.	286	I	Cristalele rămîn în vas, incolor
Butilmercaptan	p.a.	98	S	Produs incolor
Timol cristalizat	c.p.	232		Incolor
Alcool izobutilic	p.a.	108	S	Incolor
Amberlit IR 120	c.p.	—	I	Incolor
Propilenoxid	p.a.	35	S	Incolor
Sulf	c.p.	444	S	Incolor, solubil
Anilină	p.a.	184	I	Colorat puternic roşu

Tabela 3

REZULTATE EXPERIMENTALE

Nr. crt.	Stabilizatorul	CONDIŢII			REZULTATE	
		concentraţie %, gr	timp, h	temperatură, °C	culoare	% gr. HCl
1	2,3, DCP—fără stabilizator	—	22	95	16 000 mg/l $Cr_2O_7K_2$	0,042
2	Amberlite IR-120	0,5	22	95	16 000 mg/l $Cr_2O_7K_2$	0,0522
3	Epiclorhidrină	0,5	22	95	16 000 mg/l	0,0522
4	Trietanolamină	0,5	15	95	60 Hazen	0,008
5	Hidrochinonă	0,5	75	95	40 Hazen	lipsă
6	Butilmercaptan	0,5	22	95	100 Hazen	0,074
7	Timol cristalizat	0,5	23	95	16 000 mg/l	0,0023
8	Alcool izobutilic	0,5	23	95	2000 mg/l	lipsă
9	Hexametilentetramină	0,5	23	95	1500 mg/l	lipsă
10	Răşină Dowex	0,5	23	95	16 000 mg/l	0,0084
11	Sulf	0,5	23	95	16 000 mg/l	0,0402
12	Epiclorhidrină	0,5	33	50	100 Hazen	0,0480
13	Alcool izobutilic	0,5	33	50	3000 mg/l	0,0486
14	Propilenoxid	1,0	300	20	30 Hazen	lipsă
15	Butilmercaptan	1,0	300	20	100 Hazen	lipsă
16	Anilină	0,5	90	20	Coloraţie puternică	lipsă
17	Hidrochinonă + fier	0,1	14	95	Coloraţie neagră	lipsă
18	Hidrochinonă	0,1	14	95	Coloraţie neagră	lipsă
19	2,3 DCP—fără stabilizator	—	700	20	70 Hazen	0,061

egale, 2,3-diclorpropilenă distilată. Se agită şi se observă dacă au loc modificări în culoarea probei.

Probele astfel pregătite se încălzesc, în aceleaşi condiţii de expunere, la lumină, pe o baie de apă termostatată la 95°C, urmărind schimbarea culorii în timp. Probele colorate intens, în timp comparativ scurt, se elimină din observare.

Probele care au dat coloraţii puternice nu s-au colorimetrat (necesitînd pregătiri speciale) ci s-a specificat numai culoarea la care s-a ajuns.

Ca metode analitice (Cl^-) s-a determinat după metoda Volhardt atît în probele testate, cît şi în proba martor fără stabilizator.

3. Interpretarea rezultatelor experimentale

Din examinarea datelor din tabela 3 rezultă că, pentru stabilizatorii utilizaţi, acţiunile de inhibare a apariţiei acidului clorhidric şi, paralel, a colorării (ca indiciu al degradării oxidative), nu sînt proporţionale la acelaşi stabilizator şi sînt mult diferite între diverşi stabilizatori.

Astfel, unii stabilizatori, cu capacitate virtuală numai de reţinere a acidului clorhidric (răşină Amberlit), nu manifestă deloc stabilizarea culorii, iar capacitatea de reţinere a acidităţii este limitată (probabil de capacitatea de schimb a răşinii).

Alţi stabilizatori, ca: butilmercaptanul, trietanolamină, timol, propilenoxid, alcool izobutilic, reţin aciditatea pînă la o concentraţie sub cea iniţială, fără a putea evita colorarea produsului pînă la diferite grade.

Funcţia de bază a acestor compuşi fiind reducătoare, capacitatea de stabilizare a culorii este proporţională cu puterea antioxidantă (maximă la trietanolamină, cunoscut inhibitor al reacţiilor de oxidare).

Compuşii, ca: butilmercaptanul alcool izobutilic, epiclorhidrina, manifestă o insuficientă stabilizare a culorii, chiar la temperaturi mai reduse de testare, cînd pierderile prin volatilitate pot fi considerate neglijabile. Astfel, epiclorhidrina reţine limitat acidul, concentraţia acestuia fiind relativ mare în mediul de reacţie, faţă de cea iniţială (probabil datorită vitezei mai mici de reacţie cu acid clorhidric a ciclului epoxidic). Capacitatea foarte slabă de stabilizare a culorii poate fi pusă pe seama lipsei capacităţii reducătoare a substanţei ca atare sau a diclorhidrinei formate din reacţie.

Comportarea urotropinei ca stabilizator confirmă concepţia asupra insuficienţei, pentru funcţia de stabilizator al diclorpropilenei, a posibilităţii de blocare a HCl. Această capacitate la urotropină este deosebită prin cei patru atomi de azot terţiari existenţi în moleculă, dar nu-şi are echivalentul în capacitatea de inhibitor de oxidare, dată fiind structura moleculară care nu permite blocarea lanţului radicalic ce promovează autooxidarea.

În cazul propilenoxidului, s-a considerat necesară testarea la temperatură ambiantă, în vas închis, pentru a se evita erori prin pierderi, la vaporizarea stabilizatorului.

În aceste condiţii blînde de degradare, propilenoxidul manifestă o bună capacitate de stabilizator, în ambele sensuri, pentru circa 300 de ore dacă are concentraţia iniţială de 1% faţă de diclorpropilenă.

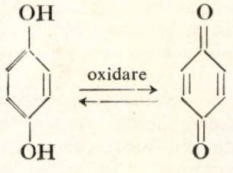
După acest interval intervine colorarea produsului, care avansează destul de rapid în timp. Adăugarea unei noi cantităţi de propilenoxid decolorează produsul la intensitatea iniţială a culorii.

Fără a putea preciza, în acest caz, interdependenţa dintre funcţia de acceptor a acidului clorhidric (prin reacţia ciclului epoxi) şi mecanismul distrugerii coloraţiei, apărută prin degradare, se poate afirma că perioada de 300 ore de stabilizare reprezintă perioada de inducţie, cînd stabilizatorul se consumă treptat, după care urmează degradarea prin apariţia acidităţii şi colorării (a se compara cu comportarea 2, 3-diclorpropilenei fără stabilizator, în aceleaşi condiţii, exp. 19). Oricum, capacitatea de stabilizator a propilenoxidului apare ca mediocră.

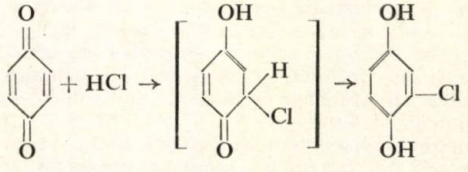
Dintre stabilizatorii testaţi, activitatea optimă în ambele sensuri arătate apare la hidrochinonă. Aceasta conservă practic culoarea produsului şi reţine HCl chiar sub limita iniţială. În proporţie de 0,5%, ea asigură stabilitatea pentru minimum 80 de ore la temperatură ridicată, proba testîndu-se în continuare la temperatură ambiantă. Hidrochinona fiind solidă, pierderile prin volatilitate sînt practic neglijabile. Stabilizatorul se consumă pe parcurs, excesul putînd fi filtrat.

Se observă totuşi că, în proporţie mai mică de 0,5% hidrochinonă, nu mai stabilizează coloraţia produsului. Culoarea apărută, care are o nuanţă deosebită decît la ceilalţi produşi degradaţi, se poate datora şi chinhidronei, formată din hidrochinona şi chinona rezultate din oxidarea primei.

Întradevăr, capacitatea antioxidantă a hidrochinonei se poate explica prin reacţia de oxidare reversibilă a hidrochinonei la chinonă, prin care se blochează lanţul oxidativ:



Chinona, la rîndul său, este un acceptor de HCl conform reacţiei:



Conform acestei explicaţii, însuşiri antioxidante similare ar putea avea şi bifenolul cu hidroxilii în poziţia orto (pirocatechina), precum şi derivatul para-aminofenol, care are capacitatea de a se oxida într-o manieră similară cu hidrochinona. Derivatul meta corespunzător nu permite o asemenea modificare a structurii.

4. Concluzii

S-a studiat comparativ acţiunea stabilizatoare a unor substanţe organice din clasa difenolilor, mercaptanilor, aminelor şi epoxizilor, asupra 2,3-diclorpropilenei-1, în condiţii identice, de degradare accelerată

prin temperatură şi expunere la lumină. Din interpretarea rezultatelor apare că stabilizatorii eficienţi sînt substanţele cu acţiune simultană de neutralizare a aciditătii şi de inhibare a reacţiilor de oxidare. Dintre stabilizatorii testaţi, activitatea optimă a manifestat-o hidrochinona şi, într-o măsură mai redusă, trietanolamină. Caracteristicile structurale ale stabilizatorului optim permit prevederea şi a altor compuşi cu acţiunea similară de stabilizator.

Bibliografie

1. * * * Brevet 794700 (CA 53/1959, 4, 3056 h)
2. * * * Brevet Canada 601667.
3. * * * Brevet Franţa 732569 (CA 27/1934, 1, 304).
4. * * * Brevet Anglia 898200.
5. * * * Brevet S.U.A. 3040108 (CA 57/1962, 11, 13607 h)
6. * * * Brevet S.U.A. 3029297 (CA 57/1962, 9, 11018 f).
7. * * * Brevet S.U.A. 3029298 (CA 57/1962, 9, 11018 c).
8. * * * Brevet Anglia 896953 (CA 57/1962, 9, 11018 d).
9. * * * Brevet Belgia 602513 (CA 56/1962, 6, 5833 h).
10. * * * Brevet S.U.A. 3112348 (CA 60/1964, 3, 2752 a).
11. * * * Brevet Anglia 916129 (CA 58/1963, 13, 13, 792 e).
12. * * * Brevet Franţa 1309472 (CA 58/1963, 13, 13729 g)
13. * * * Brevet Belgia 638100 (CA 62/1965, 7, 7635 h).
14. * * * Brevet S.U.A. 3194846 (CA 63/1965, 6, 7216 c).
15. * * * Brevet Japonia 6607878.
16. * * * Brevet S.U.A. 3384673 (CA 69/1968, 11, 43, 411 a).
17. * * * Brevet S.U.A. 3291745.
18. * * * Brevet Japonia 7105283 (CA 74/1968, 23, 124782 a).
19. * * * Brevet Japonia 6719811.
20. * * * Brevet R.F.G. 1936987/CA 74/1971, 17, 87344).
21. * * * Brevet Franţa 1445839 (CA 66/1967, 13, 55017).
22. * * * Brevet S.U.A. 3029297 (CA 57/1962, 9, 11018 f).
23. * * * Brevet S.U.A. 3444247 (CA 71/1969, 15, 70077).
24. * * * Brevet Japonia 6920968 (CA 71/1969, 24, 114, 488).
25. * * * Brevet Japonia 6920311 (CA 71/1969, 24, 114497).
26. * * * Brevet Japonia 6920966 (CA 71/1969, 24, 114491).
27. * * * Brevet Japonia 6920965 (CA 71/1969, 24, 114, 477).
28. * * * Brevet Japonia 7105124 (CA 74/1971, 21, 115557).
29. * * * Brevet Belgia 720478.
30. * * * Brevet U.R.S.S. 222349.
31. * * * Brevet Franţa 1577050 (CA 72/1970, 25, 132016).
32. * * * Brevet Africa de sud 6804806 (CA 73/1970, 11, 55625).
33. * * * Brevet R.F.G. 2029767 (CA 74/1971, 13, 60, 665).
34. * * * Brevet Belgia 621066 (CA 59/1963, 8, 91 f).
35. * * * Brevet S.U.A. 3188355 (CA 63/1965, 5, 5345 g).
36. * * * Brevet Belgia 709479 (CA 70/1969, 21, 96149).
37. * * * Brevet R.F.G. 2008617 (CA 73/1970, 23, 1200060).
38. Beduneau A.: Rev. Prod. Chim. **69**, 1966, p. 1 342.

BREVETE

BREVET nr. 54.322

Dosar: 61.876
Data înregistrării: 16.XII.1969
Data publicării: 25.VIII.1972

C.I.B. C 01 f 7/54
Cl.: 12 m, 7/54
C.Z.U. 661.262

Autori: ing. **Gheorghe Lörincz**
chim. **Ştefan Dobrică**
Municipiul Constanţa
ing. **Emil Ionescu**
ing. **Victor Preda**-Bucureşti

Titular:
Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric, Năvodari, Municipiul Constanţa

PROCEDEU DE OBŢINERE A FLUORURII DE ALUMINIU ŞI A CRIOLITULUI

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a fluorurii de aluminiu şi a criolitului pornind de la acidul fluorsilicic ca materie primă cu fluor, recuperat în industria îngrăşămintelor fosfatice.

Procedeul de obţinere a fluorurii de aluminiu şi a criolitului constă în reacţia dintre acidul fluorosilicic şi alumină în prezenţa unui exces de acid fluorosilicic, urmată de precipitarea din soluţia mamă a criolitului. În scopul valorificării avansate a acidului fluorosilicic şi a luminii se adaugă hidroxid de aluminiu în două etape la temperaturi diferite.

Avantajele procedeului descris în brevet sînt următoarele:

— asigură randamente superioare de valorificare a fluorului la fabricarea fluorurii de aluminiu şi a criolitului;

— permite utilizarea acidului fluorsilicic de concentraţie mai scăzută, fapt ce influenţează pozitiv atît calitatea, cît şi randamentele de absorbţie a gazelor de fluor în industria îngrăşămintelor fosfatice;

— simplifică la maximum instalaţia de criolit în comparaţie cu procedeele de fabricaţie cunoscute, investiţia specifică fiind foarte redusă;

— elimină problema purificării apelor reziduale de la fabricarea fluorurii de aluminiu.

BREVET nr. 54 297

Dosar nr. 55 929
Data înregistrării: 20.II.1968
Data publicării: 10.VII.1972

C.I.B. C 08 f, 3/22
Cl.: 39 c, 25/01.
C.Z.U. 678.743

Autori: ing. **Victor Butucea**
ing. **Liudmila Renţia**
ing. **Ion Diaconescu**-Bucureşti
ing. **Valentin Anastasiu**
ing. **Teodor-Haş**-Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej

Titular: Grupul Industrial de Petrochimie „Borzeşti", Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej

PROCEDEU DE OBŢINERE A POLICLORURII DE VINIL SUB FORMĂ DE PARTICULE POROASE

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a policlorurii de vinil sub formă de particule poroase şi uniforme prin polimerizarea în suspensie apoasă. Procedeul conform invenţiei foloseşte în mod judicios factorii care intervin în procesul de polimerizare în suspensie şi face posibilă obţinerea policlorurii de vinil sub formă de particule poroase şi uniforme la o conversie de peste 92%.

În deservire se precizează, de asemenea *p*H-ul: raportul fază apoasă/monomer; raportul coloid protector/agent tensioactiv; factorul de agitare Phandler, precum şi agentul tensioactiv.

Procedeul descris în brevet prezintă avantajul obţinerii unui polimer cu caracteristici fizico-mecanice superioare, la un grad de conversie ridicat.

BREVET nr. 54.893

Dosar nr.: 65 209
Data înregistrării 7.XII.1970
Data publicării 3 p.IX.1972

C.I.B.: A 61 K 21/02
C 12 d, 9/00
Cl.: 30 h 2/03
30 h, 6

Autori: ing. **Evghenia Ursescu**
chim. **Alexandru Sauciuc**
ing. **Sabin Ionescu**
ing. **Dinu Ursescu**-Iaşi

C.Z.U. 615.779.25
Titular: Fabrica de Antibiotice — Iaşi

PROCEDEU DE OBŢINERE A GRIZEOFULVINEI

Invenţia se referă la un procedeu de extracţie şi purificare a grizeofulvinei, folosit la obţinerea grizeofulvinei de uz terapeutic din lichidele de fermentaţie ale unor microorganisme potrivite.

Procedeul conform brevetului constă în supunerea lichidelor de fermentare a unor microorganisme producătoare de grizeofulvină tratării cu var nestins, după care miceliul separat prin filtrare şi uscat se supune extracţiei multiple în contracurent în baterie de coloane, folosind ca solvent diclormetanul. Extractul obţinut se concentrează, se filtrează, se spală cu benzină şi cu tetraclorură de carbon, după care se supune cristalizării. Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se obţine un produs cu puritate avansată;

— se obţin randamete mari;

— procedeul este simplu şi aplicabil pe scară industrială.

● ● ●

B. D. Bader, Maria Cerghitescu, Pia Bader şi M. Toader

Sinteza acrilonitrilului din acetonitril şi formaldehidă

Reacţia dintre acetonitril şi formaldehidă poate decurge în diferite moduri, în funcţie de condiţiile de reacţie. Astfel, în prezenţa catalizatorilor acizi se obţin fie derivaţi ai 1, 3, 5-sim-triazinei, fie metilen-bis-amide sau ciclotrimetilenamidă [1—3]. În prezenţa unor catalizatori bazici puternici în mediu lichid şi la o temperatură joasă, reacţia decurge conform schemei (I) [4]. În prezenţa unor catalizatori bazici cu proprietăţi deshidratante la temperaturi înalte, reacţia decurge conform schemei (II) [5, 6]:

$$CH_3CN + HCHO \rightarrow HOCH_2CH_2CN \quad (I)$$
$$CH_3CN + HCHO \rightarrow CH_2 = CH—CN + H_2O \quad (II)$$

Reacţia de formare a acrilonitrilului are loc în fază gazoasă eterogenă, la 250—550°C, fiind catalizată de geluri de silice alcaline, iar mecanismul de reacţie se presupune a fi identic cu cel al condensării aldolice în cataliză bazică în fază omogenă [7—9].

Partea experimentală

A fost studiată reacţia dintre acetonitril şi formaldehidă, utilizînd catalizatori de alumină şi silice activate, cu adaosuri alcaline. Silicea a avut următoarele caracteristici: suprafaţa specifică 140 m^2/g, greutatea volumetrică 430 g/l şi volumul porilor 1 cm^3/g, iar alumina a avut suprafaţa specifică 230 m^2/g, greutatea volumetrică 650 g/l şi volumul porilor 0,7 cm^3/g. Aceşti catalizatori, activaţi la 600°C, timp de 8 ore, au fost impregnaţi cu hidroxizi alcalini 1—5% şi activaţi din nou.

Catalizatorul pe bază de alumină nu este adecvat, conducînd la reacţii secundare. Produsul principal de reacţie în acest caz este propionitrilul. Pe silicagel se obţine acrilonitrilul cu conversii bune, reacţiile secundare fiind reduse. Adaosul alcalin cel mai adecvat s-a dovedit hidroxidul de sodiu în proporţie de 3%.

A fost utilizată o instalaţie de laborator compusă din: partea de evaporare, dozare şi preamestecare a reactanţilor, un cuptor de reacţie electric tubular, prevăzut cu termocupluri pentru măsurarea temperaturii şi partea de captare a produselor de reacţie, formată din turnuri de absorbţie în apă a gazelor rezultate.

Pentru determinarea condiţiilor optime de reacţie a fost studiată variaţia următorilor parametri: temperatura de reacţie între 200 şi 450°C (fig. 1), raportul molar al reactanţilor $CH_3CN : CH_2O$, între 1:1 şi 1:5 (fig. 2) şi debitul amestecului de reactanţi, între 50 şi 250 g/l catalizator. oră (fig. 3).

Regenerarea catalizatorului s-a făcut după 20—30 ore de funcţionare, prin încălzire la 600°C în curent de aer.

Soluţia obţinută prin absorbţia în apă a produselor de reacţie conţine 3—5% acrilonitril, 4, 5—7% acetonitril, 1—2,5% formaldehidă şi 0,5—1% propionitril. Separarea componenţilor se face prin distilare, iar acetonitrilul se reciclează.

Analiza soluţiei s-a efectuat gaz-cromatografic, pe un aparat Carlo Erba tip P, cu detector cu conductibilitate termică, utilizînd ca fază staţionară Chromosorb 60—80 mesh impregnat cu 20% Carbowax 1500 (de provenienţă Carlo Erba).

Rezultate şi concluzii

Sintetizînd rezultatele obţinute, s-a ajuns la stabilirea următorilor parametri optimi ai reacţiei: temperatura 275—300°C, raportul molar $CH_3CN : CH_2O = 1:3,5$ şi debitul reactanţilor 130 g/l catalizator. oră.

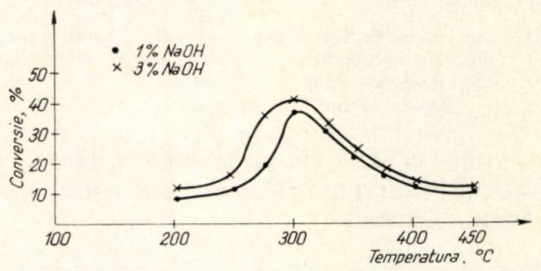


Fig. 1. Variaţia conversiei în funcţie de temperatura de reacţie (debitul reactanţilor 130 g/l catalizator. oră şi raport molar constant $CH_3CN:CH_2O = 1:3,5$).

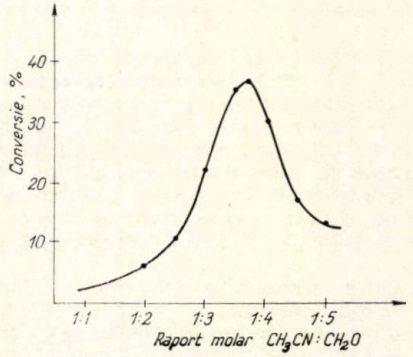


Fig. 2. Variaţia conversiei în funcţie de raportul molar al reactanţilor (catalizator cu 1% NaOH, temperatura 300°C şi debit 130 g/l catalizator. oră).

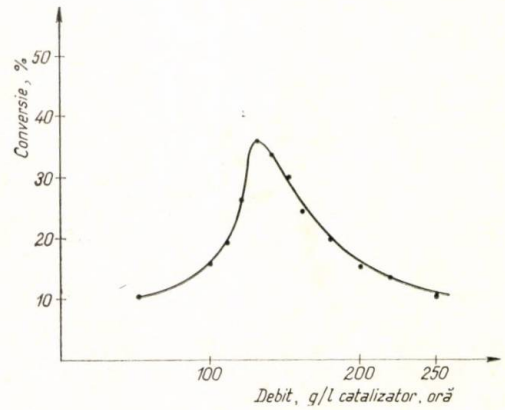


Fig. 3. Variația conversiei în funcție de debitul total al reactanților (catalizator, cu 1% NaOH, temperatura 300°C și raport molar constant $CH_3CN:CH_2O = 1:3$).

În aceste condiții, pe un catalizator de silice activată impregnată cu 3% NaOH s-au obținut conversiile cele mai ridicate ale acetonitrilului în acrilonitril: 36—39%. După studiul amestecului de reacție, se poate considera că 80—85% din acetonitrilul nereacționat se recuperează și poate fi folosit la o nouă trecere, ceea ce face ca randamentul sintezei să se situeze între 65 și 75% față de acetonitril.

Rezultatele obținute sînt superioare celor cunoscute din literatură pentru acest tip de reacție, foarte puțin studiat.

Reacția acetonitrilului cu formaldehida, cu formare de acrilonitril, constituie una dintre valorificările posibile ale acetonitrilului rezultat ca produs secundar la sinteza acrilonitrilului prin amonoliza oxidativă a propenei.

Bibliografie

1. Gradsten, M. A. și Pollock, M. W. J. Am. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 3 989.
2. Wegler, R. și Ballauf, A. Patent german, 859170 (1942); Chem. Zentr. **1953**, p. 3 150.
3. Walker, J. F. „Formaldehyde", Ed. II, Reinhold Publ. Corp., New York, 1953, p. 80.
4. Yoshiro Ogata, Yasuji Izawa și Yasuo Osuma. Bull. Chem. Soc. Japan **37**, nr. 1, 1964, p. 74.
5. Brant, J. H. și Hasche, R. L. Patent S.U.A. 2386586 (1945); Chem. Abstr. **40**, 1946, p. 595.
6. Fritzsche, E. și Wingerter, K. H. Chem. Technik **2**, 1967, p. 97.
7. Krzyzanowsky, S. și Malinowsky, S. Roczniki Chem. **33**, nr. 8, 1959, p. 993.
8. Krzyzanowsky, S. și Malinowsky, S. Roczniki Chem. **37**, nr. 10, 1963, p. 1 195.
9. Malinowsky, S., Jedrzejewska, H., Basinsky, S. și Benbenek, S. Chim. Ind., **85**, nr. 6, 1961, p. 885.

BREVETE

BREVET nr. 54.891

Dosar nr.: 63.355
Data înregistrării: 14.V.1970
Data publicării: 30.IX.1972

C.I.B.: C 01 b 1/26
Cl.: 12 i, 1/26
C.Z.U. 661.965

Autori: ing. **Corneliu Todereanu**
ign. **Justin Dimitriu**
ing. **Romulus Filip**
Doina Ichim

Titular: Grupul industrial de chimie — Rîmnicu Vîlcea

PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA AVANSATĂ A HIDROGENULUI ELECTROLITIC DE HIDROXIDUL DE SODIU ANTRENAT

Invenția se referă la un procedeu de purificare avansată a hidrogenului electrolitic de hidroxid de sodiu antrenat, în vederea utilizării lui în condiții tehnice superioare în procesele de hidrogenare catalitică.

Conținutul de hidroxid de sodiu în hidrogen depinde direct de capacitatea la care lucrează instalația de electroliză, fiind vorba de o antrenare mecanică a picăturilor de leșie din pilele de dezamalgamare de către hidrogenul format.

Spălarea gazului cu apă dedurizată asigură o purificare numai pînă la 0,1 mg $NaOH/Nm^3H_2$ necesitînd aparatură cu volum mare și un consum ridicat de apă și energie. Procedeul descris în brevet asigură îndepărtarea practic totală a hidroxidului de sodiu, prin trecerea gazului peste un strat de rășină cationică de tipul R—H umectată cu 0,4 m^3 apă/1000 Nm^3 hidrogen purificat. Apa de umectare este recirculată printr-un filtru cu rășină anionică, pentru a asigura menținerea constantă a *p*H-ului. Avantajele procedeului sînt următoarele:

— purificarea avansată a hidrogenului electrolitic de hidroxidul de sodiu antrenat;

— volum mic al aparaturii în comparație cu cel folosit în procedeul de purificare prin spălare cu apă;

— căderi de presiune mici și consum mic de energie pentru recircularea apei de umectare, datorită debitului redus al acesteia;

— consum mic de apă și lipsa apelor reziduale.

BREVET nr. 54 212

Dosar nr.: 59.848 și 59.849
Data înregistrării: 28.IV.1969
Data publicării: 15.VII.1972

C.I.B. C o 8 f, 15/00
C o 8 j, 3/14
Cl.: 39 b, 22/06
22, 1, 2
C.Z.U. 678.7

Autori: dr. doc. **Ion Nanu**
ing. **Grigore Popa**
Chim. **Iulian Crăciun**
ing. **Eugen Florea**
ing. **Ioan Neculoiu**

Titular: Fabrica Chimică Rîșnov — Brașov

COPOLIMERI AI ACETATULUI DE VINIL

Invenția se referă la copolimeri ai acetatului de vinil cu eteri ai acizilor dicarboxilici nesaturați, copolimeri care se utilizează în diverse domenii, ca, de exemplu, sub formă de emulsie apoasă drept adezivi pentru hîrtie, pentru olefine, pentru polistiren sau ca liant pentru vopsele diluabile cu apă.

Prin introducerea în macromoleculele poliacetatului de vinil a unor comonomeri pe bază de esteri ai acizilor carboxilici nesaturați se realizează materiale plastifiate intern, cu proprietăți îmbunătățite.

Proprietățile pozitive ale copolimerilor menționați pot fi anihilate prin alegerea necorespunzătoare a comonomerilor folosiți pentru plastifierea internă a poliacetatului de vinil sau prin utilizarea unui raport necorespunzător între comonomeri.

Prin procedeul descris în brevet se obțin copolimeri ai acetatului de vinil cu esteri ai acizilor dicarboxilici, nesaturați ca, de exemplu, acid maleic sau fumaric, destinați utilizării ca adezivi sau lianți, pentru vopsele diluabile cu apă.

Aceștia sînt constituiți din 50 . . . . . 95% moli acetat de vinil și 50 . . . . 50% moli esteri ai acizilor dicarboxilici nesaturați și posedă un conținut de 1 . . . . . 10% grupe carboxilice libere. Raportul între numărul radicalilor $\equiv CH$; $> CH_2$; $—CH_3$ din componenta alcoolică și numărul grupărilor esterice polare este cuprins între 4,5 și 9.

Filmele pe bază de copolimeri, conform invenției, prezintă luciu superior, sînt stabile la lumină și au o rezistență superioară la apă și frecare umedă. De asemenea, aceste filme posedă proprietăți adezive superioare și lipiciozitate permanentă combinată cu rezistență mecanică superioară.

OXIDAREA *n*-EICOSANULUI CU OXIGEN MOLECULAR LA ACIZI GRAŞI

Conţinutul în eicosan al unor produse tehnice

Pentru o mai bună cunoaştere a relaţiei dintre materia primă şi compoziţia acizilor rezultaţi, ne-am propus să supunem oxidării o hidrocarbură normală superioară; în acest scop am ales *n*-eicosanul.

Ca bază de materie primă, au fost luate în considerare motorina parafinoasă, parafină STAS 54-49 tip Cîmpina, parafină tip Teleajen, parafină Fischer-Tropsch, parafină rezultată de la hidrogenarea gudroanelor de semicocs şi cerezină românească.

Pentru evaluarea repartiţiei hidrocarburilor din aceste produse, pe baza greutăţii moleculare, s-a utilizat o metodă aproximativă bazată pe nomograma din figura 1.

Această monogramă s-a trasat pe baza datelor din literatură privind punctele de fierbere a *n*-alcanilor, la diferite presiuni, utilizînd interpolări şi extrapolări.

Supunînd distilării materiile prime menţionate, la presiunea de 1 mm, şi cîntărind fracţiunile rezultate în intervalele respective de puncte de fierbere, s-a obţinut graficul prezentat în figura 2, care dă o imagine asupra compoziţiei parafinelor luate în lucru.

Obţinerea *n*-eicosanului 96%

Aşa cum rezultă din figura 2, *n*-alcanii separaţi din motorină conţin circa 10% eicosan. Materia primă a fost supusă unei distilări simple în vid, urmată de două rectificări pe o coloană cu 60 de talere reale. Rectificarea a doua s-a executat cu o raţie de reflux de 1:50 şi a durat 51 de ore. Mersul operaţiilor este prezentat în tabela 1.

Ca produs final s-a obţinut un eicosan cu 96% puritate (s-au preparat 240 g).

Tabela 1

ETAPELE PURIFICĂRII *N*-EICOSANULUI

n-Alcani	Distilarea I 3 Torri, fără coloană	Rectificarea I 3 Torri 60 talere reale. Raţie reflux: 1: 15	Rectificarea II 3 Torri, 60 talere reale. Raţie reflux 1: 50
$<C_{18}$	1,0	0,4	—
C_{18}	3,6	0,2	—
C_{19}	11,6	14,0	0,5
C_{20}	21,0	74,5	96,0
C_{21}	20,3	2,3	0,2
C_{22}	12,1	0,6	0,3
$>C_{22}$	30,4	8,0	3,0

Controlul s-a efectuat cu ajutorul unui cromatograf Fractovap GV Karlo Erba, cu programare de temperatură 150—300°C (12°C/min); s-a utilizat un detector cu flacără.

Oxidarea *n*-eicosanului şi separarea acizilor graşi obţinuţi

În anul 1938, Wietzel [1] a studiat oxidarea catalitică a *n*-eicosanului. Rezultatele sale, bazate pe un volum impresionant de lucrări, din cauza lipsei mijloacelor moderne de analiză (cromatograf cu programare de temperatură), nu au permis interpretări suficient de concludente.

În lucrarea noastră am oxidat *n*-eicosanul termic, fără catalizator, într-un reactor de sticlă termostat la 155°C; s-au supus oxidării 42 g eicosan 96%,

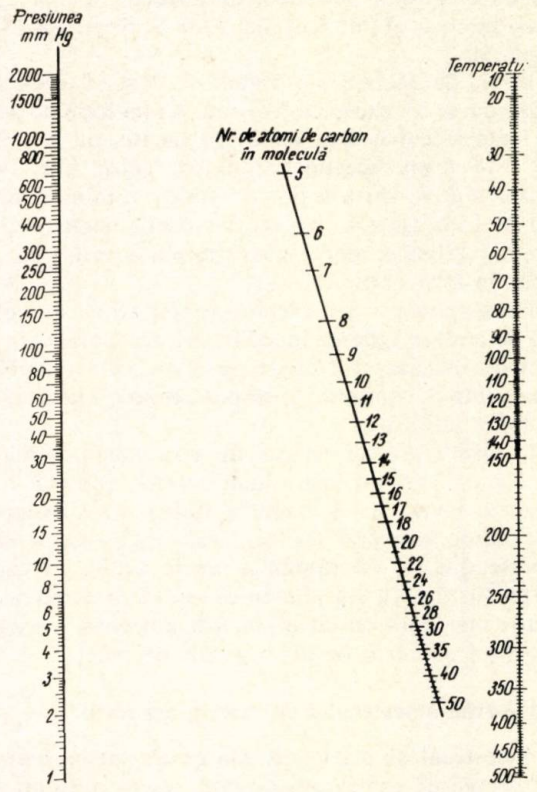


Fig. 1. Nomogramă privind relaţia dintre presiune, punct de fierbere şi numărul de atomi de carbon din molecula *n*-alcanilor.

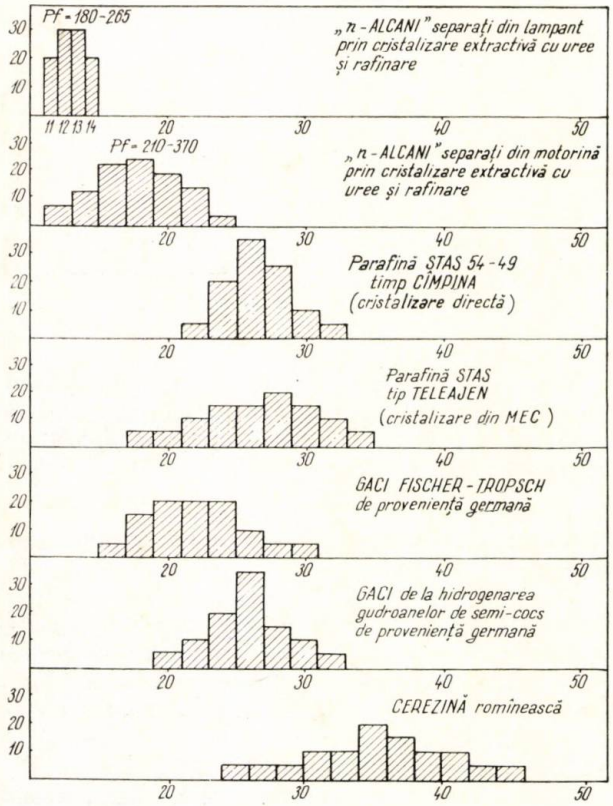


Fig. 2. Compoziția unor parafine tehnice.

prin barbotarea a 5 l oxigen/h. La început s-a operat o însămînțare cu 100 p.p.m. dodecilhidroperoxid, în vederea eliminării perioadei de inducție. După 2 ore de oxidare s-a obținut un indice de aciditate de 24 mg oxigen/ml.

Masa de reacție s-a tratat cu NaOH apos 5%, utilizîndu-se un exces de 5%, față de indicele de aciditate; amestecul a fost agitat în decurs de o oră la 60°C. În urma acestui tratament, acizii liberi s-au transformat în sărurile lor de sodiu, rămînînd dizolvate în faza apoasă, iar hidrocarbura nereacționată, alcoolii, cetonele, marea majoritate a esterilor etc., au rămas în faza organică.

Faza apoasă a fost extrasă de trei ori cu un volum egal de eter, în vederea îndepărtării nesaponificabililor dizolvați micelar, după care s-a tratat cu acid sulfuric diluat într-o cantitate corespunzătoare hidroxidului de sodiu utilizat.

În urma acestui tratament s-au pus în libertate acizii grași, care au fost reluați cu eter, extrasul eteric s-a uscat cu sulfat de sodiu anhidru și s-a evaporat.

Trebuie subliniat faptul că acizii C_1—C_4 și chiar o parte din C_5 au rămas în apele acide. În cadrul acestei lucrări nu s-a luat în considerare dozarea lor, cu atît mai mult cu cît ei au fost antrenați, în parte, cu ocazia oxidării, de către gazele de reacție.

Compoziția amestecului de acizi grași rezultați

Amestecul de acizi grași s-a esterificat cu metanol în prezență de trifluorură de bor; esterii obținuți s-au cromatografiat.

În figura 3 sînt prezentate rezultatele obținute în procente greutate, iar în figura 4 linia plină corespunde procentelor molare,

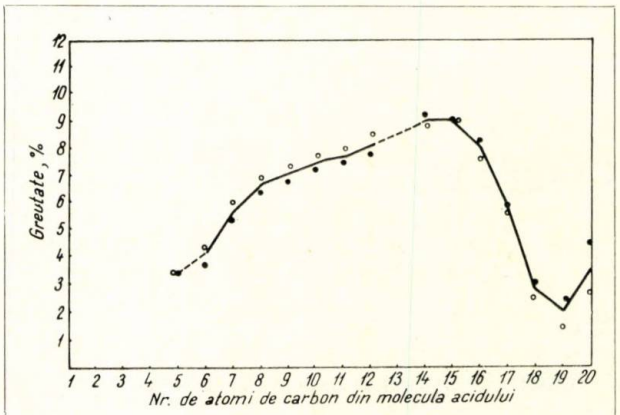


Fig. 3. Compoziția acizilor grași rezultați la oxidarea *n*-eicosanului, % gr.

După cum rezultă din figura 4, acidul tridecilic se plasează în afara curbei, ceea ce atribuim unei impurități sistematice renunțăm la acest punct și acceptăm pentru acest acid un procent obținut prin interpolare față de homologul inferior și superior.

Discuții

În procesul de oxidare, catena *n*-eicosanului este ruptă la oricare dintre legăturile C—C, cu formarea a doi acizi complementari, avînd în molecula lor în total 20 de atomi de carbon.

$$C_{20}H_{42} \rightarrow C_n H_{2n+1} - COOH + C_m H_{2m+1} - COOH$$

unde $n + m = 18$

În cazul formării acidului eicosanic, se rup legăturile C—H din metil, valoarea lui n fiind zero și a lui m fiind 19.

Atunci cînd se lucrează cu conversii foarte mici, curba procentelor molare, în urma formării acizilor complementari, trebuie să fie perfect simetrică, procentul molar de acid, de exemplu C_8, fiind egal cu C_{12} și C_9 cu C_{11}.

Este, însă, cunoscut faptul că acizii grași se degradează oxidativ în masa de reacție (prin decarboxilare

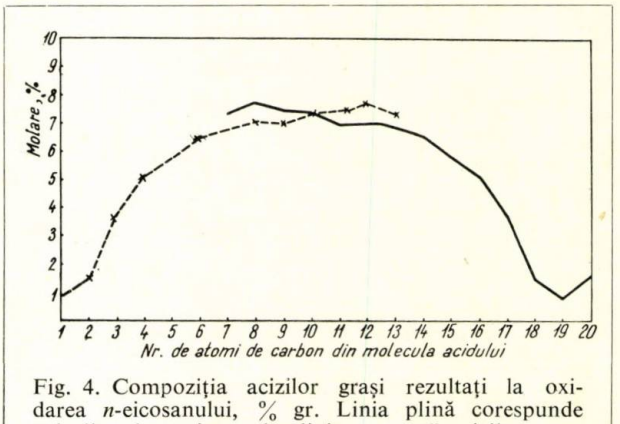


Fig. 4. Compoziția acizilor grași rezultați la oxidarea *n*-eicosanului, % gr. Linia plină corespunde valorilor determinate, iar linia punctată acizilor complementari calculați.

și decarbonilare), dînd naștere la acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon în moleculă. Este, de asemenea, cunoscut faptul că *n*-acizii se degradează cu atît mai ușor cu cît greutatea lor moleculară este mai mare.

Ținînd cont de cele arătate, este normal ca în figura 4, corespunzînd unei oxidări a *n*-eicosanului, cu conversie medie, să se înregistreze un ușor surplus din acizii C_7, C_8 și C_9 determinați, față de acizii C_{13}, C_{12} și C_{11}, de asemenea determinați.

În cazul prezentei lucrări nu au putut fi dozați, în condiții de precizie corespunzătoare, acizii C_1—C_4 și nici C_5—C_6. Chiar în cazul cînd acești acizi vor putea fi dozați, valorile obținute nu vor fi concludente, fiindcă în timpul degradării oxidative a acizilor grași, respectiv al formării acizilor dicarboxilici [2, 3], rezultă cantități suplimentare de acizi inferiori.

Concluzii

1. Metilii eicosanului sînt prea puțin atacați.
2. Legătura 1—2 este și mai puțin atacată.
3. Legătura 2—3 este atacată ceva mai mult, legătura 3—4 și mai mult, iar legătura 4—5 și mai mult. Începînd de la legătura 7—8, respectiv 13—12, spre centrul carbocatenei, toate legăturile sînt atacate în mod egal.
4. Viteza redusă de atac la capetele carbocatenei se poate atribui efectului de respingere a grupelor metil.

Bibliografie

1. Wietzel, G. În: Fette Seifen **44**, nr. 1, ian. 1939, p. 21–5.
2. Drimuș, I. și Manase, I. În: Ind. Chim. Belge, 1960, nr. 2, p. 151–154.
3. Drimuș, I. și Segal, F. În: Rev. Chim. **10**, nr. 10, 1959, p. 586–589.

BREVETE

BREVET nr. 54.940

Dosar nr.: 62.778
Data înregistrării: 17-03.1970
Data publicării: 30.09.1972

C.I.B.: C 07 c, 87/54
Cl.: 12 q, 1/02
C.Z.U.: 547.551.2

Autori: ing. **Ioan Velea**
dr. chim. **Stelian Păucescu**
Mihai Rizescu

Titular: Fabrica Chimică „SINTOFARM — BUCUREȘTI

PROCEDEU DE PURIFICARE A DIFENILAMINEI

Invenția se referă la un procedeu de purificare a difenilaminei tehnice, obținută prin reacția de amonoliză și impurificată cu anilină, clorhidrat de anilină, precum și cu tetrafenilhidrazină.

Se cunosc numeroase procedee de purificare a difenilaminei, dintre care tratarea cu acid fosforic combinată cu distilare sub vacuum au o mai bună eficacitate. Aceste procedee sînt greoaie și nu realizează o purificare corespunzătoare, tetrafenilhidrazina regăsindu-se parțial în distilat.

În invenția prezentată, este descris un procedeu care realizează purificarea difenilaminei de tetrafenilhidrazină printr-o recristalizare în alcool metilic, folosind bioxidul de sulf, ca agent reducător.

Randamentul global de prelucrare este de 77,22%. Procedeul descris necesită o aparatură mai simplă și chiar din prima recristalizare în prezență de bioxid de sulf produsul obținut nu dă cu acidul sulfuric reacția Lunge pozitivă.

Pentru obținerea unui produs perfect alb, acesta trebuie supus distilării în vacuum.

BREVET nr. 54.300

Dosar nr. 59.045
Data înregistrării: 12.II.1969
Data publicării: 15.VII.1972

C.I.B.: C 01 b 33/26
Cl.: 12 i, 33/26
C.Z.U. 661 862

Autori:
Chim. **Emil Radu Rusu**
Ing. **Traian Mircea Filoti** — Ploiești
Ing. **Theodor Dragomirescu**
Ing. **Maria Bîrea** — BUCUREȘTI

Titular:
Uzina de medicamente — BUCUREȘTI

PROCEDEU DE PREPARARE A SITEI MOLECULARE, %

Invenția se referă la un procedeu de preparare a sitei moleculare Y cu raport SiO_2/Al_2O_3 cuprins între 3,6 . . . 6, din soluții de silicați și aluminați alcalini și constituie o perfecționare a invenției nr. 50.966.

În invenția principală este prezentată fabricarea sitelor moleculare cu pori de 3,5 pînă la 11,5 A, cu contactarea reactanților în sistem continuu, la temperatura de 5 . . . 10°C și o durată de circa 30 s. Această invenție nu prevede însă condițiile specifice care să asigure obținerea unei site moleculare de tip Y stabilă, cu raport SiO_2/Al_2O_3 mai mare decît 3,6. Invenția complementară, asigură menținerea unor condiții de lucru bine controlate, soluția de silicat de sodiu cu modul 3,3 se alcalinizează cu cantitatea de hidroxid de sodiu necesară sintezei și după diluare se lasă în repaus timp de 24 de ore pentru depolimerizarea acizilor polisilicici; apoi, după contactare cu soluția de aluminat de sodiu solul fluid rezultat se menține sub agitare energică la o temperatură sub 24°C cîteva ore, pînă la trecere printr-o fază intermediară de gel, vîscos, în faza de suspensie cu viscozitate mică, care se încălzește apoi în stare de repaus, cu viteza de 15—50°C/oră pînă la temperatura de fierbere a apei, temperatură la care se menține timp de 10—80 ore. Amestecul de reacție se supune unei agitări energice pentru omogenizare și terminarea reacției.

Avantajele invenției constau în aceea că:

— utilizează materii prime ieftine și accesibile, fără agenți de complexare;

— se lucrează în condiții relativ blînde, fără presiune;

— permite efectuarea sintezei în aparatură de sticlă (pînă la 15—20 l) sau din oțel-carbon (peste 20 l), cinetica formării sitei Y nefiind afectată de forma vasului, materialul de construcție, dimensiuni;

— procedeul este elastic și permite obținerea sitei moleculare de tip Y într-o gamă largă de compoziție, numai prin modificarea duratelor celor 4 etape ale procesului;

— randamentul de utilizare a reactanților este foarte bun;

— sita moleculară rezultată este stabilă;

— respectarea celor 4 etape ale sintezei asigură obținerea unui produs pur, fără alți componenți cristalini, nefiind necesară o maturare a amestecului de componenți timp de ordinul zilelor.

INDICAȚII PENTRU PREZENTAREA MANUSCRISELOR

Materialele se pot prezenta redacției spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din țară sau străinătate. Prin apariția unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parțial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizația Comitetului de redactie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoțit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacției în două exemplare bătute la mașină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură față a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depășească 13 pagini bătute la mașină (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depășească trei pagini scrise la mașină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret și complet, conținutul lucrării.
2. *Prenumele și numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secției* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă și limpede; se vor evita repetări și lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuție originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor și partea de discuție.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar și concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita considerațiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu și concis posibil în vederea posibilității reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuția rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel științific, ținîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrșitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară și univocă și să se conformeze cît mai exact cu putință regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice [de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$]; totuși formulele tuturor substanțelor mai puțin binecunoscute trebuie prezentate cel puțin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compușilor.

4.4. Diagramele, figurile și fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar și explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, și nu clișee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului și numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unitățile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la mașină în text; cele care nu se pot culege tipografic și deci necesită clișee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clișeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările și unitățile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare și indicațiilor date în anexă.

5. *Indicațiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: și), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediție de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariției și pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referința nu a fost citită în original, se va indica după ea și revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărți sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariției pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, țara și numărul patentului, data și revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conținutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă și clară, scopul și conținutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa și numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuțiile cu redacția și să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacționale esențiale pe manuscrise redacția va cere aprobarea autorilor. Aceștia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greșeli tipografice sau erori; nu se va ține seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacției Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

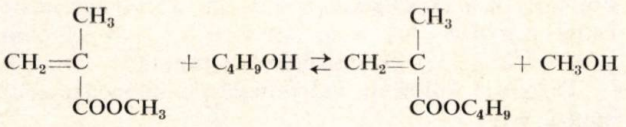
Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere REVISTA DE CHIMIE Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60 Sect. 7. București.**

Margareta Tomescu, V. Părăuşanu, I. Suciu şi M. Georgescu

Reacţii de transesterificare catalizate de schimbători de ioni. Sinteza metacrilatului de butil

Esterii acidului metacrilic sînt monomeri care, datorită domeniului de variaţie a proprietăţilor fizice, chimice şi mecanice pe care le imprimă compuşilor macromoleculari, sînt adesea utilizaţi la sinteza polimerilor şi copolimerilor. Dintre metodele industriale de obţinere a acestor esteri, transesterificarea constituie un procedeu dintre cele mai avantajoase din punct de vedere tehnic şi economic. Reacţiile clasice de transesterificare a unui ester cu un alcool se produc în procese catalitice acide sau în prezenţa alcoxidului corespunzător.

Metacrilatul de butil se poate obţine prin reacţia de transesterificare a metacrilatului de metil cu alcool *n*-butilic, în proces catalitic acid în fază omogenă, folosind HCl, H_2SO_4, acid *p*-toluensulfonic etc., conform reacţiei:



Metacrilatul de metil, ca şi cel de butil sînt monomeri care polimerizează foarte uşor, de aceea, pentru a preveni homopolimerizarea se introduc în mediul de reacţie inhibitori de reacţie, dar chiar şi în aceste condiţii, în reacţia de transesterificare catalizată de acizi, se produc rezinificări.

Shimbătorii de ioni au dovedit o acţiune catalitică eficace în numeroase reacţii chimice, sensibile în mod obişnuit la cataliza acidă sau bazică: hidroliză, esterificare, condensări aldolice şi benzoice, condensări Knoevenagel, izomerizări [1—4].

Folosirea acestor catalizatori permite conducerea reacţiei în condiţii blînde. La aceasta se adaugă şi alte avantaje. Ioniţii nu impurifică produsele de reacţie obţinute, nu favorizează formarea de produse secundare şi simplifică procesul tehnologic, deoarece se îndepărtează uşor din mediul de reacţie prin decantare şi filtrare. În funcţie de stabilitatea lor termică şi de temperatura de fierbere a produselor rezultate, este posibilă distilarea substanţelor obţinute direct din amestecul de reacţie. Folosirea lor evită corodarea reactorului, ceea ce se produce frecvent în cataliza acidă omogenă şi permite trecerea de la procedeul discontinuu, la procedeul de sinteză continuu, pe coloană. Cationiţii folosiţi într-o sinteză pot fi regeneraţi uşor printr-o simplă spălare cu un debit calculat de soluţie de 5% de acid clorhidric, şi apoi reintroduşi în circuitul de fabricaţie, fără a prezenta o micşorare sensibilă a activităţii catalitice.

Datorită avantajelor pe care le prezintă cataliza prin schimbători de ioni, autorii şi-au propus să studieze posibilităţile de aplicare a acestui procedeu la sinteza prin transesterificare a metacrilatului de butil.

Materiale folosite

Ca materie primă s-a folosit alcoolul *n*-butilic şi metacrilatul de metil, fabricaţi în ţară. Constantele fizice determinate experimental sînt prezentate în tabela 1 şi 2. Puritatea metacrilatului de metil de 97% a fost stabilită prin metoda bromurării [5]. Drept catalizator s-au folosit cationiţi puternic acizi, alc căror caracteristici sînt prezentate în tabela 3.

Răşina schimbătoare de ioni folosită drept catalizator trebuie să se găsească integral în forma H^+. În acest scop, unul dintre cationiţii folosiţi, Amberlit IR 112, ce se prezintă sub forma R—Na, a fost trecut sub formă R—H prin spălare pe o coloană de sticlă cu o soluţie de HCl 5%, şi anume cu o cantitate egală cu 250 g HCl 100 %/l răşină, timp de 60 min. şi spălat apoi cu apă deionizată, pînă cînd efluentul nu mai prezintă reacţia ionului Cl^-. Răşina astfel pregătită a fost uscată la aer pînă la umiditatea de 3%.

Rezultate experimentale

Reacţiile de transesterificare au fost efectuate într-un balon cu trei gîturi, prevăzute cu refrigerent ascendent, termometru şi agitator electromagnetic. Încălzirea a fost realizată pe o baie de apă termostatată. S-a studiat influenţa catalizatorului şi a diferiţilor factori asupra randamentului, prin dozarea metacrilatului de butil format. Determinările cantitative ale metacrilatului de butil s-au făcut printr-o metodă cromatografică în faza gazoasă, metodă care a permis

Tabela 1

CONSTANTE FIZICE ALE MATERIALELOR FOLOSITE

Denumirea	Metacrilat de metil	Alcool *n*-butilic	Metacrilat de *n*-butil
Temperatura de fierbere P_f 760	100,2	118	163
Densitatea d_4^{20}	0,9426	0,8092	0,8950
Indice de refracţie n_0^{20}	1,9144	1,3990	$1,4215^{25}$

Tabela 2

AMESTECURI AZEOTROPE ALE METACRILATULUI DE METIL CU APĂ ŞI ALCOOL METILIC

% MM	% H_2O	% CH_3OH	P_f	Presiunea mm Hg
86	14	—	83	760
88,4	11,6	—	49	200
15,5	—	84,5	64,2	760
18	—	82	34,5	200

crilat de metil 5, 10%. Temperatura de reacţie $60 \pm 0{,}2$°C.

Rezultatele experimentale sînt prezentate grafic în figura 1. Rezultatele obţinute utilizînd cei doi catalizatori sînt apropiate, aşa cum reiese din analiza datelor prezentate în figura 1 şi tabela 4.

Pentru a orienta cercetarea spre alegerea celui mai activ catalizator trebuie să se verifice dacă între randamentele obţinute cu cei doi catalizatori există o diferenţă semnificativă sau dacă diferenţele apar ca rezultat al erorilor experimentale. În acest scop s-a

Tabela 3

CONSTANTE FIZICE ALE SCHIMBĂTORILOR DE CATIONI UTILIZAŢI

Denumirea comercială	Tipul	Forma	Capacitatea de schimb		Temperatura maximă de folosire, °C	Granulaţia, mm	Proveniența
			mVal/g	mVal/ml			
Amberlit IR 112	Stiren-divinil benzen sulfonat	R—Na	4,25	min. 1.3	120	0,4—0,8	S.U.A.
Daction CS	Stiren-divinil benzen sulfonat	R—H	4,30	min. 1.3	120	0,4—0,8	R.S.R.

analiza cu o precizie ridicată a esterilor acidului metacrilic în prezenţa produselor de reacţie [6].

După terminarea reacţiei, schimbătorul de ioni a fost separat prin filtrare, iar amestecul de reacţie a fost distilat în vid la 18 mm Hg şi la 53,5°C, pe o coloană de 22 talere teoretice. Caracteristicile fizice ale metacrilatului de butil obţinut sînt indicate în tabela 1.

Influenţa cationitului asupra randamentului de reacţie a fost studiată prin folosirea a doi cationiţi puternic acizi: Amberlit IR 112 şi Daction CS schimbătorul de ioni sintetizat în ţară. Reacţiile chimice au fost efectuate în următoarele condiţii de lucru:

Raport molar: metacrilat de metil/alcool *n*-butilic 3:1. Cationit, în %, raportat la cantitatea de meta-

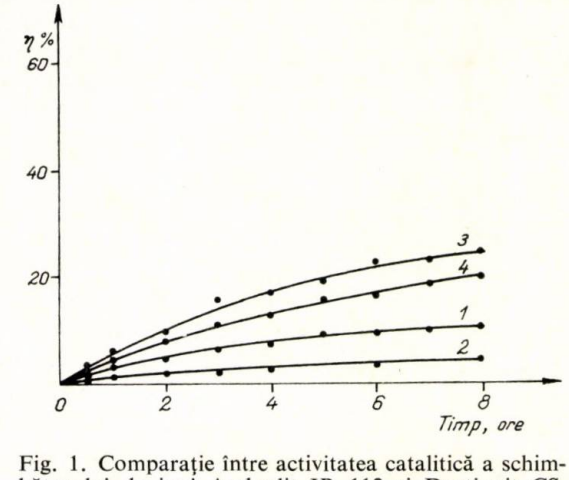


Fig. 1. Comparaţie între activitatea catalitică a schimbătorului de ioni Amberlit IR 112 şi Dactionit CS. Variaţia randamentului în timp.
1 — Amberlit IR112, 5%; *2* — Dactionit CS, 5%; *3* — Amberlit IR112, 20%; *4* — Dactionit CS, 20%.

efectuat o analiză dispersională monofactorială [7—8], care permite testarea influenţei fiecărui tip de catalizator asupra randamentului.

În tabela 4 sînt prezentate datele experimentale obţinute în n experienţe ($n = 3$), cu un număr m de catalizatori ($m = 2$). S-au notat cu x_{ij} ($i = 1,2 \ldots m$ şi $j = 1,2 \ldots, n$) randamentele obţinute.

Dispersia valorilor individuale de la media aritmetică este:

$$S^2 = \frac{\sum_{ij} x_{ij}^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{ij} x_{ij}\right)^2}{n-1}$$

şi este condiţionată de un singur parametru, variaţia tipului de catalizator, la care se mai adaugă reproductibilitatea condiţiilor experimentale.

Dispersia totală fiind aditivă, se poate descompune în dispersia cauzată de diferenţa dintre coloane şi dispersia determinată de diferenţa dintre rînduri.

Cu ajutorul analizei dispersionale se testează egalitatea mediilor aritmetice observate, prin analiza dispersiilor [8].

Tabela 4

COMPARAŢIE PRIVIND ACTIVITATEA CATALITICĂ A CATIONIŢILOR DIN PUNCTUL DE VEDERE AL RANDAMENTULUI, %

Cationit nr.	Amberlit IR 112 1	Daction CS 2
Experienţa nr. 1	20	24,8
Experienţa nr. 2	19,6	25,02
Experienţa nr. 3	20,36	24,48
Total	59,96	74,30
Media	19,98	24,77

Se calculează sumele auxiliare:

$$S_1 = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} x_j^2 = 3038{,}98$$

$$S_2 = \frac{\sum_{j=1}^{m} x_i^2}{m} = 3035{,}23$$

$$S_3 = \frac{\sum_{ij} (x_{ij})^2}{m\,n} = 3006{,}08$$

şi mai departe rezultă:

$S_2 - S_3 = 29{,}15$; $S_1 - S_2 = 3{,}75$; $m - 1 = 1$; $m\,(n-2) = 2$; $mn - 1 = 5$.

Testarea egalităţii între randamentele medii observate presupune compararea dispersiilor pentru datele numerice din coloane, datorate variaţiei tipului de catalizator, cu dispersiile datelor numerice înscrise în rînduri cauzate de reproductibilitatea experienţelor:

$$S_1^2 = 29{,}15; \qquad S_2^2 = 1{,}88$$

Aplicăm testul Fischer — Snedecor

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = 15{,}5 \text{ iar } F_0 = 18{,}5$$

Valoarea F rezultată din calcule se compară cu valoarea F_0 găsită în tabela (7), la pragul de semnificaţie ales, $\alpha = 0{,}05$ cu $\nu_1 = 1$ şi $\nu_2 = 2$, grade de libertate.

Deoarece $F < F_0$, se acceptă ipoteza de zero conform căreia tipul de catalizator nu influenţează randamentul de reacţie, diferenţele observate datorîndu-se erorilor experimentale. Pe baza eficacităţii egale a celor doi catalizatori, rezultate din calculul statistic, s-a folosit în continuarea cercetării, cationitul românesc.

Influenţa concentraţiei catalizatorului asupra vitezei de reacţie a fost studiată prin stabilirea randamentului, pe baza determinării prin cromatografia în fază de vapori a concentraţiei de metacrilat de butil, rezultat la diferiţi timpi de reacţie.

Reacţiile au fost efectuate în următoarele condiţii experimentale:

Concentraţia de catalizator raportată la metacrilat de metil, 5, 15, 20, 30, 40%.

Raport molar: metacrilat de metil/alcool *n*-butilic 3:1.

Temperatura de reacţie $60 \pm 0{,}2$°C.

Rezultatele experimentale sînt prezentate grafic în figurile 2 şi 3. Se constată că o dată cu creşterea concentraţiei schimbătorului de ioni, creşte şi randamentul reacţiei. Catalizatorul poate fi reutilizat după o prealabilă regenerare, fără a se observa o pierdere aparentă de activitate.

Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie a fost urmărită în următoarele condiţii experimentale:

Raport molar: metacrilat de metil/alcool *n*-butilic 3/1.

Concentraţia de cationiţi raportată la metacrilatul de metil 20;30%.

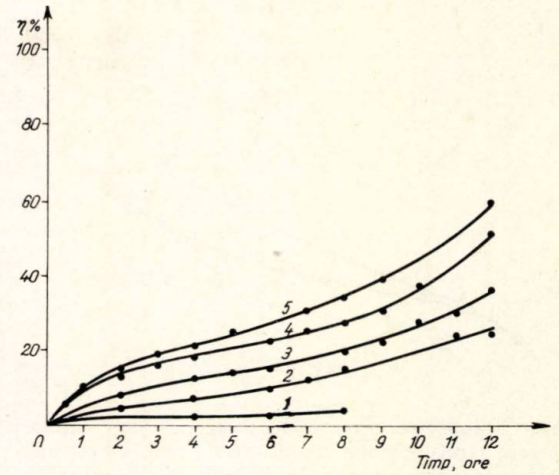


Fig. 2. Influenţa concentraţiei de schimbători de cationi Dactionit CS folosit asupra randamentului chimic la 60°C şi la un raport molar metacrilat de metil/alcool butilic de 3/1. *1*—5%; *2*—15%; *3*—20%; *4*—30%; *5*—40%.

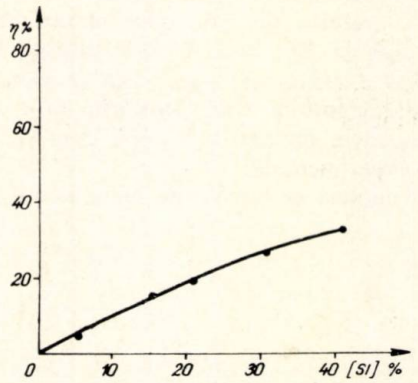


Fig. 3. Variaţia randamentului chimic cu concentraţia de schimbători de cationi Dactionit CS folosit, la 60°C şi raport molar metacrilat de metil/alcool butilic, 3/1.

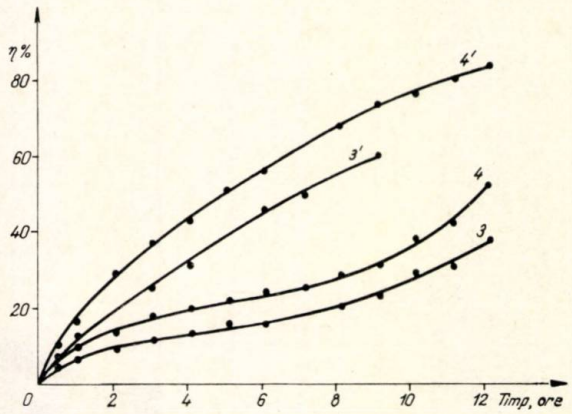


Fig. 4. Influenţa temperaturii asupra randamentului chimic 60°C; raport molar metacrilat de metil/alcool butilic, 3/1. *3*—20% catalizator, 60°C; *3'* — 20% catalizator, 80°C; *4*—30% catalizator, 60°C; *4'*—30% catalizator, 80°C.

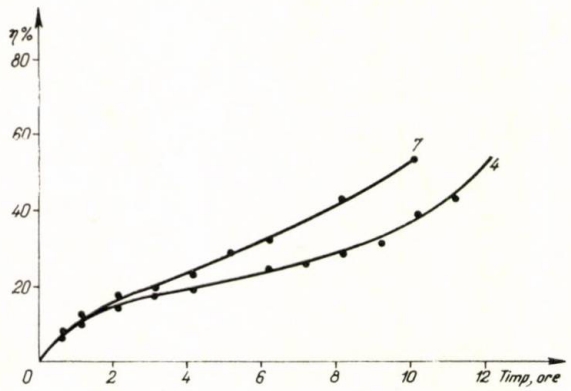


Fig. 5. Influența raportului molar dintre reactanți asupra randamentului chimic, 60°C; 30% catalizator: *4* — raport molar metacrilat de metil/alcool butilic, 3/1; *7* — raport molar metacrilat de metil/alcool butilic, 4/1.

Temperatura de reacție: 60, 80±0,2°C.

Rezultatele obținute sînt prezentate grafic în figura 4. Creșterea temperaturii influențează favorabil reacția. Folosirea unei temperaturi de 80°C, la concentrații de catalizator de 30% duce la un randament de 82%, față de 59% randamentul obținut la 60°C.

Influența excesului de metacrilat de metil asupra măririi randamentului a fost urmărită prin studierea a două rapoarte molare, așa după cum rezultă din condițiile experimentale:

Raport molar: metacrilat de metil/alcool *n*-butilic 3/1, 4/1.

Concentrația cationitului raportată la metacrilatul de metil 30%.

Temperatura de reacție 60 ± 0,2°C.

Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 5.

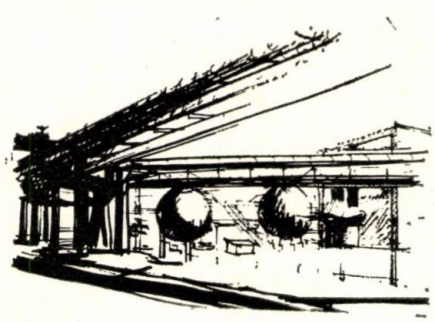
După cum era de așteptat, mărirea raportului molar influențează favorabil randamentul reacției.

Prin mărirea concomitentă a temperaturii, a concentrației catalizatorului și a excesului de monomer, se pot obține randamente mari de reacție.

Comparînd rezultatele obținute la sinteza metacrilatului de metil în sistem catalitic eterogen cu cationit, cu cele similare din cataliza acidă în fază omogenă, se constată că vitezele de reacție sînt comparabile, cu un mic avantaj în favoarea catalizei acide în fază omogenă, dar cataliza cu schimbători de ioni prezintă o serie de avantaje pe care le considerăm deosebit de importante, și anume: nu se produc reziniﬁcări, nu se obțin produse secundare, se elimină coroziunea, iar produsul de reacție se separă prin simpla filtrare de rășina schimbătoare de ioni, care după o prealabilă regenerare poate fi refolosită în sinteză.

Bibliografie

1. Wheaton, R. M. și Seamster, A. N. Kirk – Othmer Encyel.: Chem. Technol. 1966, p. 871.
2. Ksoov, O. N. și Fedosyuk, L. G. Z. Prikl. Chim. **40**, nr. 12, 1967, p. 2 853.
3. Sussman, H. Ing. Eng. Chem., **38**, nr. 1, 1946, p. 228.
4. Tomescu, M., Demian, N., Georgescu, M. și Părăușanu, V. Rev. Chim., **22**, nr. 6, 1971, p. 371.
5. * * * Aryl und methacryl verbindungen New York, 1967, Theodor Völker, Haral Ranch – Puntigam.
6. Suciu, I., Tomescu, M. și Părăușanu, V. Analiza cromatografică a produșilor ce rezultă în procesul de sinteză prin transesterificare a butilmetacrilatului.
7. Văduva, I. Analiza dispersională. Ed. tehnică, București, 1970.
8. Glück, A. Metode matematice în industria chimică. Ed. tehnică, București, 1971.



C. Tărăbăşanu-Mihăilă, L. Floru şi C. Dăescu

COLORANȚI DE DISPERSIE. I

SINTEZA DI-(MONOCLORMETIL)-NAFTOXIDINEI

Derivaţii naftoxidinei (5-amino-8-hidroxi-1,4-naftochinon-1-iminei) I au fost mult studiaţi, mai ales în ultimii zece ani, datorită culorii albastre pe care o posedă, culoare închisă, rar întîlnită la molecule atît de mici. Acest fapt prezintă avantaje mari la utilizarea lor în calitate de coloranţi de dispersie pentru fibre poliesterice, cînd una dintre cerinţele structurale importante o constituie volumul molecular mic, care să permită o pătrundere a colorantului în spaţiul intermicelar al fibrei [1].

Cu toate acestea, problema vopsirilor cu naftoxidină rămîne deschisă. Datorită caracterului hidrofil prea pronunţat al moleculei, potenţialul electrochimic de trecere a colorantului din flotă pe fibră este mic [2].

Pentru diminuarea caracterului hidrofil, precum şi în vederea extinderii paletei de nuanţe tinctoriale, au fost sintetizaţi o serie de produse, dintre care se menţionează derivaţi bromuraţi [3], compuşi arilaţi [4—6], precum şi compuşi heterociclici şi derivaţi ai tiofenolilor [7—9].

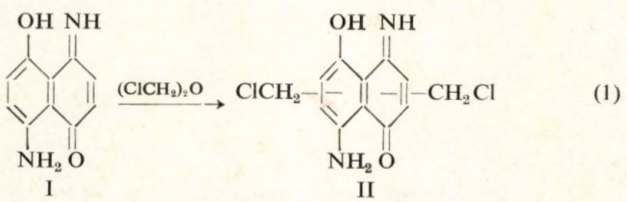
Verificările noastre tinctoriale arată că, în afara derivatului dibromurat, datorită creşterii masive a moleculei, restul produselor vopsesc în nuanţe pastel.

În vederea remedierii acestui neajuns autorii şi-au propus sinteza unui compus hidrofob al naftoxidinei, fără a mări prea mult dimensiunile moleculei: di-(monoclormetil)-naftoxidina II.

I. REZULTATE ŞI DISCUŢII

Sinteza di-(monoclormetil)-naftoxidinei s-a realizat pe două căi:

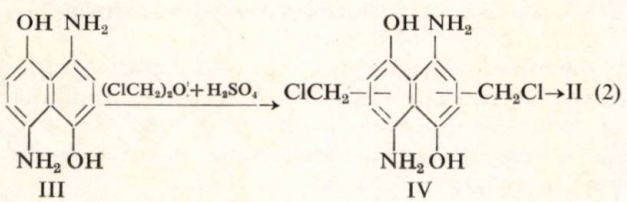
a) prin clormetilarea naftoxidinei cu bis-(monoclormetil) eter:



(1)

I II

b) prin clormetilarea 1,5-diamino-4,8-dihidroxinaftalinei cu bis-(monoclormetil eter), urmată de oxidare la (II):



(2)

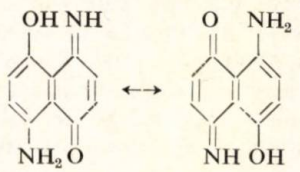
III IV

În ambele metode pot apărea drept reacţii secundare arilări Friedel-Crafts datorate grupărilor clormetil, cînd se obţin derivaţi diarilici ai metanului, precum şi procese de condensare a grupărilor clormetil la azot, conducînd la diarilamine substituite [10]. Deoarece în toate cazurile intervin produse difuncţionale, aceste procese pot conduce la policondensate cu grad diferit de condensare.

Scopul determinărilor experimentale l-a constituit găsirea condiţiilor de reacţie, astfel încît apariţia acestor produse secundare să fie înlăturată sau mult diminuată.

1. Structura naftoxidinei

Naftoxidina prezintă următoarea tautomerie:



(3)

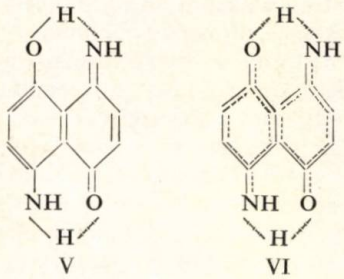
motiv pentru care derivaţii monosubstituiţi nu se găsesc sub forma a doi izomeri de poziţie.

Pe de altă parte, structura naftoxidinei ca atare nu poate justifica culoarea proprie. Ca şi la alte sisteme cromofore [11], culoarea se datoreşte unei polarizări interne prin intermediul punţilor de hidrogen (structura V) care, corelată cu tautomeria redată de reacţia (3), conduce la formularea VI [9].

Puternica solvatocromie a naftoxidinei arată că interacţiunile intermoleculare au o influenţă însemnată asupra absorbţiei luminii.

Culoarea închisă se datoreşte, deci, nu numai aranjării speciale a cromoforului de bază, ci şi polarizabilităţii puternice a densităţii de sarcină a scheletului de bază şi posibilităţii de influenţare a acestei polarizabilităţi prin forţe intermoleculare.

Se pare că punţile de hidrogen exercită o acţiune puternică din punct de vedere cantitativ, dar calitativ de acelaşi gen ca şi acţiunea moleculelor unui solvent polar:



V VI

Tabela 1

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND SINTEZA DICLORMETILNAFTOXIDINEI

Nr. crt.	$(ClCH_2)_2O$ la 5 g naftoxidină ml	Solvent, ml	Catalizator	Catalizator, g	t, °C	T, h	% în II după separarea produselor secundare
1	50	—	$AlCl_3$	3	40	2,5	43
2	50	—	$ZnCl_2$	3,5	50	3	60
3	50	—	$FeCl_3$	4	80	6	85
4	25	*DMF 25	$AlCl_3$	3	40	2,5	21
5	25	DMF 25	$ZnCl_2$	3,5	50	3	25
6	25	DMF 25	$FeCl_3$	4	80	6	30
7	25	**DSO 25	$AlCl_3$	3	40	2,5	38
8	25	DSO 25	$ZnCl_2$	3,5	50	3	43
9	25	DSO 25	$FeCl_3$	4	80	6	55

* Dimetilformamidă
** Dimetilsulfoxid

Spectrul IR în pastilă de bromură de potasiu realizat de autori pledează pentru aceasta, neputîndu-se pune în evidenţă vibraţiile de valenţă caracteristice grupărilor $—NH_2$ şi —OH, aceste grupări fiind blocate reciproc prin legături de hidrogen.

Datorită solubilităţii reduse în solvenţii uzuali, nu s-a putut studia în spectroscopia IR dependenţa aportului punţilor de hidrogen de polaritatea solventului.

2. Clormetilarea naftoxidinei

Drept agent de clormetilare s-a folosit în toate cazurile bis-(monoclormetil)-eterul. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 1.

Se constată că la utilizarea bis-(monoclormetil)-eterului şi ca solvent, o influenţă mare asupra ponderii produselor secundare o are tipul catalizatorului Friedel-Crafts utilizat. Cantitatea cea mai mare de produse secundare se obţin la utilizarea clorurii de aluminiu, iar cea mai mică la folosirea clorurii ferice. Rezultă, deci, că pentru această reacţie se pot folosi catalizatori Friedel-Crafts cu activitate catalitică mică.

Adaosul de solvenţi pentru reducerea consumului de bis-(monoclormetil)-eter are o influenţă nefavorabilă asupra purităţii produselor, favorizînd apariţia derivaţilor secundari.

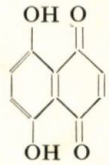
O influenţă mică asupra purităţii o are dimetilsulfoxidul, iar maximă—dimetilformamida.

Acţiunea nedorită a dimetilformamidei se poate datora atît polarităţii sale mari, care deplasează structura VI spre structura I cu grupări aminice libere, cît şi efectului de solvatare a produsului II (care în absenţa sa precipită în mediul de reacţie), favorizînd astfel participarea acestuia la o nouă reacţie succesivă.

În plus, deoarece în toate reacţiile secundare de condensare, cu participarea grupărilor clormetil, rezultă acid clorhidric, dimetilformamida deplasează echilibrul spre formarea acestor produse, fiind un bun acceptor de acizi.

La utilizarea acidului sulfuric drept catalizator Friedel-Crafts şi mediu de reacţie, deşi randamentele sînt mai mici, puritatea produselor este mult mai mare, mai ales dacă se lucrează la temperaturi sub 30°C. În acest caz, produsele diarilaminice nu apar, deoarece grupele aminice libere, eventual rezultate prin deplasarea structurii VI spre structuri I, datorită polarităţii mediului, trec în sare de amoniu, fiind insensibile la acţiunea derivatului clormetilat deja format [10].

Ridicarea temperaturii peste 30°C nu este de dorit, deoarece pot apărea fenomene de hidroliză a naftoxidinei la naftazarină VII [12] produse care pot fi puse în evidenţă cromatografic:



VII

O privire comparativă a sintezelor prezentate în tabela 1 arată că sinteza 3 corespunde condiţiilor optime.

3. Clormetilarea 1,5-diamino-4,8-dihidroxinaftalinei

Încercările de clormetilare cu bis-(monoclormetil)-eter ca agent de clormetilare şi mediu de reacţie nu au condus la rezultate favorabile. Practic, tot produsul trece în derivaţi secundari, probabil diarilaminici, cu grad diferit de condensare.

Clormetilările în acid sulfuric drept mediu de reacție, la temperaturi sub 5°C, conduc, însă, la produse IV relativ pure.

Oxidarea acestora la derivați V se poate realiza fie prin adaosul unor mici cantități de oleum în mediul de reacție și apoi turnare peste gheață, cînd precipită II, fie prin turnarea masei de reacție peste gheață și oxidarea în continuare a soluției rezultate cu Fe^{***} sau Cu^{**}.

Rezultatele bune înregistrate în acest ultim caz ne-au sugerat ideea posibilității dozării acestor ioni din amestecuri neoxidante, gravimetric, prin utilizarea soluțiilor de compus V, cantitatea de produs II precipitată fiind proporțională cu concentrația acestor ioni metalici în soluție. Prezentarea detaliată a rezultatelor va constitui obiectul unei alte comunicări.

Această metodă de obținere a colorantului II este cu mult inferioară primei, atît sub aspectul purității, cît și al comodității.

II. PROBE TINCTORIALE

Vopsirile pe fibre poliesterice cu compusul II conduc la culori albastre-gri de intensitate remarcabilă.

Prin săpunirea fierbinte a vopsirilor au loc modificări importante de nuanță, culoarea trecînd în albastru-vișiniu.

Aceste modificări au fost puse de noi în legătură cu posibilitatea formării unor produse diarilaminice pe fibră, datorită alcalinității mediului, precum și apariției unor produși de hidroliză ai clorului la grupări hidroxil.

Pentru aceasta pledează deschiderea culorii, cunoscut fiind faptul [6] că arilarea grupărilor aminice ale naftoxidinei se concretizează printr-un efect hipsocrom.

Încercările de desorbție a colorantului format pe suportul textil vopsit, după săpunire, s-au dovedit a fi ineficace, la utilizarea unor solvenți, ca: piridina, dimetilsulfoxidul și alcoolul metilic, motiv pentru care corelarea culorii cu noua structură rezultată pe fibră nu s-a putut realiza în mod cert.

III. PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. *Naftoxidina* a fost preparată pornind de la 1,5-dinitronaftalină chimic pură, Serva Heidelberg, prin acțiunea sescvioxidului de sulf în acid sulfuric [12].

2. *1,5-Dihidroxi-4,8-diaminonaftalina* s-a preparat prin reducerea naftoxidinei cu clorură stanoasă în acid sulfuric [12].

3. *Bis-(monoclormetil)-eterul** s-a preparat prin tratarea unui amestec de paraformaldehidă și acid clorhidric cu acid clorsulfonic la temperatură scăzută [13].

4. *Clormetilarea naftoxidinei* s-a făcut conform datelor din tabela 1.

Analiză elementară pentru $C_{12}H_{10}N_2O_2Cl_2$

N %		Cl %	
calculat	9,82	calculat	24,91
găsit	10	găsit	24,46

5. *Clormetilarea 1,5-dihidroxi-4,8-diaminonaftalinei*

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent și termometru, se introduc 100 ml acid sulfuric monohidrat și 10 g 1,5-dihidroxi-4,8-diaminonaftalină (Monohidratul trebuie preparat foarte atent, pentru a nu conține trioxid de sulf liber, care oxidează pe III la I).

Sub agitare energică se adaugă 10 ml bis-(monoclormetil)-eter. Se menține 6 ore la 25—30°C. Masa de reacție se poate prelucra în continuare astfel:

a. Se adaugă 10 ml oleum 20%, cînd IV este oxidat la II, iar apoi se toarnă peste 250 g gheață, cînd precipită II.

b. Se toarnă peste 250 g gheață, cînd rezultă o soluție de IV, care poate fi oxidat la III, prin adaos de 5—8 g clorură ferică sau sulfat de cupru.

În acest caz, avantajul metodei constă în faptul că produsele secundare sînt insolubil în mediu acid, putînd fi separate prin filtrare.

În ambele cazuri, produsul III se filtrează, se spală cu apă, alcool și eter și se usucă la vid.

Analiza elementară pentru $C_{12}H_{10}N_2O_2Cl_2$ obținut prin metoda *b*.

N %		Cl %	
calculat	9,82	calculat	24,91
găsit	9,68	găsit	25,08

6. *Separarea produselor secundare*

Separarea acestora din produsele brute de reacție se realizează prin reducerea acestora cu clorură stanoasă în acid clorhidric 10%, cînd IV este solubil, iar produsele secundare insolubile. Se filtrează și se oxidează apoi în soluție IV la II, prin adaos de clorură ferică sau sulfat de cupru.

Produsele secundare reduse și ele parțial, se oxidează la forma chinoiminică prin suspendarea lor în soluție 1 N hidroxid de sodiu și barbotare de aer timp de 5 ore.

Procentul de clor al acestora este de 9,6%, ceea ce atestă faptul că ei au rezultat cu participarea grupărilor clormetil.

Încercările de a determina gradul lor de policondensare, prin metode crioscopice, nu s-au putut realiza datorită solubilității reduse în majoritatea solvenților uzuali.

Un grad de policondensare estimativ se poate calcula din procentul de clor. Indiferent de locul unde s-a realizat atacul grupării clormetil pe naftoxidină (la grupa amino sau la nucleu), în accepția că se păstrează pe restul naftoxidinic două grupări clormetil marginale formula acestora va fi:

$$(C_{11}H_7N_2O_2CH_2)_n—(CHCl)_2$$

Luînd în considerație procentul de clor calculat, se obține pentru *n* valoarea medie de aproximativ 3.

* Substanță deosebit de toxică, cu acțiune puternică de dereglare a centrilor echilibrului. A fost utilizată și drept gaz de luptă.

7. Analize cromatografice pe hîrtie

S-a utilizat cromatografia ascendentă pe hîrtie Whatman 1. Eluent un amestec de dimetilformamidă: apă = 3:2 în volum.

R_f naftoxidină = 0,8
R_f diclormetilnaftoxidină = 0,65.

IV. CONCLUZII

Se studiază posibilităţile de sinteză a diclormetilnaftoxidinei, derivat necitat în literatură, stabilindu-se condiţiile optime de obţinere, precum şi posibilitatea utilizării acestuia drept colorant de dispersie pentru fibre poliesterice.

Bibliografie

1. Rinike, H., Mell. Text. Ber. **37**, 1956, p. 1 187.
2. Schuler, M. J. şi Remington, W. R. Text. Ress. J. **27**, 1957, p. 177.
3. * * * F. W. Hoechst A. G. Pat. 618511, 4 dec. 1962, C.A. **59**, 14142 g, 1963.
4. Mercan, E. Patent SUA 2764600, 25 sept. 1956. C.A. **51**, 4011 b 1957.
5. Bossard, W. şi Bossard, H. (J. R. Geigy) Patent S.U.A., 3320234, 16 mai 1967, C.A. **67**, 65395 k, 1967.
6. Bossard, W. şi Bossard, H. (J. R. Geigy) Patent suedez 438537, 28 dec. 1967, C.A., **68**, 88205 h, 1968.
7. Geigy, J. R., Patent britanic 1012800, 8 dec. 1965, C.A. **64**, 19847 d 1966.
8. Sartoni, M. F. (du Pont) Patent S.U.A. 3121086, 11 febr. 1964, C.A. **61**, 3241 d, 1964.
9. Sartoni, M. F., Ann. Chem. **49**, 1959, p. 2 157, C.A. **54**, 16834 h 1960.
10. Geigy, J. R. Patent britanic, 6405876, 30 noiemb. 1964, C.A. **63**, 5793 h, 1965.
11. Sallo, A. Teză de doctorat 1971 — Institutul politehnic — Timişoara.
12. Tărăbăşanu-Mihăilă, C. Studii cercet. chim. Bucureşti, **19**, 1971, p. 1 129.
13. * * * B.A.S.F., D.R.P. 108551, Frdl 5, p. 318.
14. * * * Organic Syntheses, **36**, [trad. în lb. rusă,] I.I.L. Moscova, 1958, p. 73.

■ ■ ■

✦ ✦ ✦ RECENZIE ✦ ✦ ✦

G. J. MOODY şi J. D. R. THOMAS, **„Selective Ion Sensitive Electrodes" (Electrozi sensibili ion selectivi)** Merrow Publishing Co. Ltd. Watford Herts England, 1971.

Subiectul tratat de această carte este de o foarte mare actualitate. În ultimul timp nu există practic domeniu de utilizare al chimiei analitice în care să nu se aplice aceşti electrozi ion selectivi, care în mod curent au căpătat denumirea de sensori. Acest nou tip de electrozi, care au avut ca punct de plecare electrodul de sticlă, se aplică în prezent pentru determinarea directă în soluţia de analizat a unui număr în continuă creştere de anioni şi de cationi.

Cartea, deşi are un volum mic, 140 de pagini, reuşeşte să ne introducă în acest subiect şi pe baza unui material bibliografic bine selectat (154 de citate) şi adus la zi, arătînd atît diversele caracteristici teoretice, cît şi aplicaţiile practice ale acestor electrozi. Pe cuprinsul a opt capitole se tratează probleme, ca: potenţialul de membrană, principii de stabilire a selectivităţii, electrozi de sticlă, procedee generale experimentale cu electrozi sensibili ion selectivi, electrozi solizi omogeni, electrozi solizi eterogeni, electrozi pe bază de schimbători de ioni lichizi, analize ionice diverse. Fiecare capitol, deşi prezintă în mod succint problemele, reuşeşte să clarifice subiectul tratat. Demn de remarcat este completarea, foarte bine venită, a lucrării cu grafice şi, în mod deosebit, cu tabele. Tabelele prezentate în lucrare dau posibilitate de a avea în mod centralizat diferitele caracteristici şi parametri operaţionali ai electrozilor proveniţi de la diferite firme. De mare interes pentru cei ce lucrează în acest nou domeniu al electrochimiei analitice este faptul că în lucrare se dau în mod detaliat schemele generale de construcţie a diverşilor electrozi de acest tip. În acest mod specialiştii au posibilitatea de a avea o privire de ansamblu asupra detaliilor constructive ale acestor electrozi, fiind bine ştiut că problema cea mai grea în utilizarea acestor electrozi o constituie găsirea celei mai bune forme de preparare a acestora, tocmai pentru a se asigura o bună reproductibilitate a determinărilor.

Autorii reuşesc să prezinte într-un număr relativ redus de pagini aspectele principale ale acestei probleme, totuşi omit unele probleme. De exemplu, nu se discută de loc utilizarea în practica analitică a electrozilor pe bază de enzime care, deşi au o viaţă mai scurtă de lucru din cauza degradării în timp a enzimelor, sînt utilizaţi din cauza marei lor selectivităţi şi a unei sensibilităţi deosebit de bune. De asemenea, deşi în acest domeniu şi chimiştii analişti din România au adus diverse contribuţii, în lucrare nu se citează nici una dintre aceste publicaţii.

Lucrarea este deosebit de interesantă pentru chimiştii analişti, în general, şi pentru cei ce se ocupă cu electrochimia analitică în mod special.

Ţinînd seama de bogatul material informativ prezentat în această lucrare, cît şi de actualitatea subiectului, considerăm că ar fi deosebit de utilă traducerea acestei cărţi în limba română.

● ● ●

D. Roşca şi V. Varlam

Granularea materialelor pulverulente cu ajutorul talerelor granulatoare

În industria chimică, ca şi în industria materialelor de construcţii, diverse tehnologii presupun transformarea pulberilor în granule. Astfel, reactoarele gaz — solid de tip furnal, cuptor rotativ sau cele cu strat fluidizat, necesită alimentarea cu material granulat, cu granulometrie cît mai constantă pentru a nu perturba procesul tehnologic. Utilizarea materialului pulverulent în aceste cazuri duce la creşterea conţinutului de praf în gazele evacuate din cuptor, uşurează sinterizarea materialului în zona de temperatură maximă, iar timpul de staţionare în zona activă este neuniform.

În unele tehnologii (îngrăşăminte simple sau mixte, medicamente etc.) produsul finit este un amestec granulat. Prin granularea îngrăşămintelor chimice, se obţin produse care se aglomerează mai greu prin tasare, sînt mai greu levigabile şi se aplică mai uşor.

Dintre numeroasele tipuri de granulatoare utilizate în industrie, cele mai des folosite sînt granulatoarele cu taler (fig. 1). Aceste tipuri de granulatoare sînt foarte uşor de exploatat, deoarece procesul de granulare poate fi urmărit uşor pe taler şi se poate interveni uşor cînd procesul s-a dereglat, parametrii de funcţionare (înclinaţia talerului, turaţia, debitul de alimentare şi de stropire) putînd fi uşor corectaţi. Granulatoarele de acest tip diferă între ele prin forma talerului. Pentru unele tehnologii [5], este suficient un taler cu o singură treaptă (fig. 2, d) spre deosebire de cazul cînd materialul este mai greu de granulat sau cînd tehnologia impune obţinerea unor granule cu rezistenţă mecanică mare, cînd sînt necesare talere cu mai multe trepte de granulare (fig. 2, *a*). Talerele cu mai multe trepte trebuie construite în aşa fel, încît să permită utilizarea lor la capacitatea maximă (fig. 2, *c*). De asemenea, treptele trebuie să nu funcţioneze îngropate, deoarece în acest caz se anulează efectul lor (fig. 2, *b*). Între diametrele şi înălţimile diverselor trepte, există rapoarte bine determinate. Îndelungata experienţă acumulată în acest sens a arătat că diametrele şi înălţimile treptelor variază neliniar cu diametrul cuvei de granulare (Dn). Aceste variaţii pot fi descrise suficient de exact de următoarele relaţii:

$$D_1 = 0{,}029 \cdot Dn^3 - 0{,}042 \cdot Dn^2 + 1{,}256 \cdot Dn \qquad (1)$$

$$D_2 = 0{,}005 \cdot Dn^3 - 0{,}075 \cdot Dn^2 + 1{,}47 \cdot Dn \qquad (2)$$

$$H_1 = \frac{Dn}{1{,}775 \cdot Dn + 6{,}44 - 0{,}194 \cdot Dn^2} \qquad (3)$$

$$H_2 = H_3 = \frac{Dn}{0{,}8 \cdot Dn^2 - 3{,}1 \cdot Dn + 16{,}3} \qquad (4)$$

Aceste relaţii au fost deduse luînd în considerare parametrii de funcţionare ai granulatoarelor industriale existente la Uzina de superfosfat şi acid sulfuric de la Năvodari, la Uzina chimică de la Valea Călugărească precum şi la Combinatul chimic de la Tîrnăveni. De asemenea, au fost efectuate încercări experi-

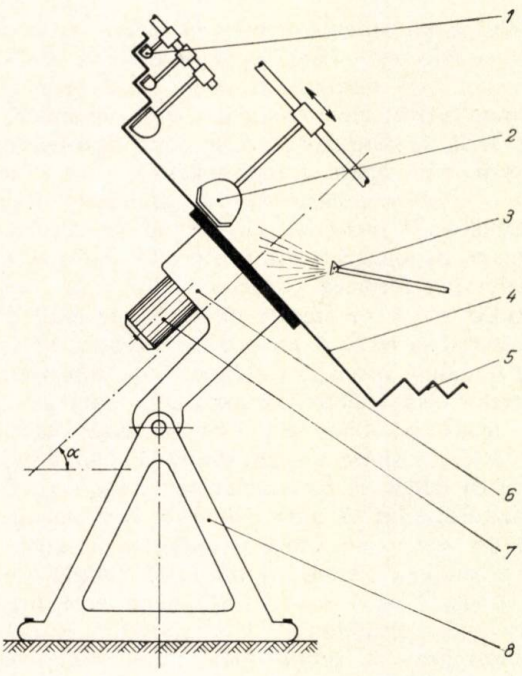


Fig. 1. Granulator cu taler:
1 — Cuţite fixe. *2* — Cuţite mobile. *3* — Stropitor. *4* — Taler de granulare; *5* — gulerele talerului: *6* — reductor de turaţii: *7* — motor: *8* — soclu.

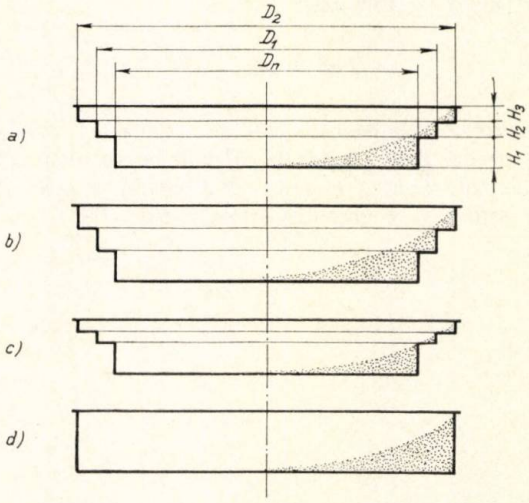


Fig. 2. Cuve de granulare.

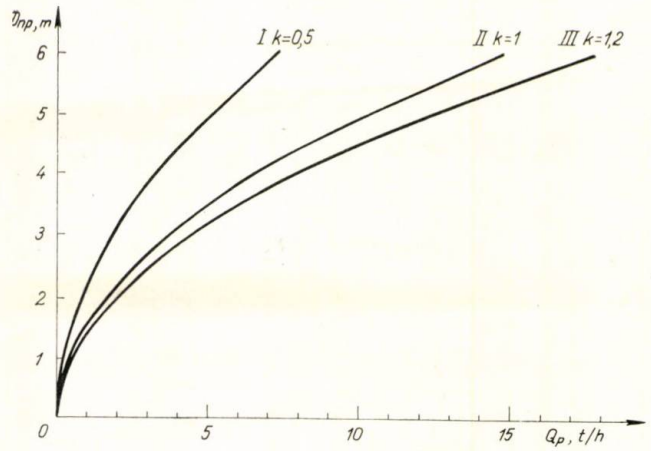


Fig. 3. Debitul funcție de diametrul granulatorului.

mentale pe un granulator-pilot la Uzina de medicamente — București. După cum se observă din relațiile (3) și (4), înălțimile treptelor scad neliniar cu creșterea diametrului nominal (*Dn*), deoarece s-a observat că, la diametre mari, în cazul cînd înălțimile sînt prea mari, apare o zonă inactivă și nu se realizează o creștere a capacității de granulare. Asupra particulelor de material, în timpul procesului de granulare, acționează forța centrifugă, datorită rotației talerului, forța de greutate și forțe de frecare. Deoarece forțele de frecare diferă foarte mult de la un material la altul și nu pot fi apreciate exact, nu poate fi dedusă o relație matematică de dimensionare a talerelor de granulare. Pe baza unor încercări efectuate în instalații-pilot se pot obține, însă, date utile care pot fi transpuse la scara dorită prin similitudine. Pentru ca datele să fie concludente, este necesar ca granulatorul-pilot să aibă diametrul nominal de cel puțin un metru. În urma încercărilor în instalații-pilot se stabilesc: debitul optim (*Qe*); turația optimă (*ne*); unghiul de înclinare (α); umiditatea (*u*). În literatura de specialitate [5, 6] se consideră că debitul de alimentare este proporțional cu suprafața zonei active. Deci, dacă s-au efectuat încercări pe un granulator-pilot cu diametrul nominal *Dne*, pentru un debit oarecare *Qp* necesar într-o instalație industrială se poate stabili diametrul nominal al talerului corespunzător (*Dnp*) cu formula:

$$Dnp = Dne \cdot \sqrt{\frac{Qp}{Qe}} \qquad (5)$$

Cu ajutorul relațiilor (1),(4) se calculează celelalte caracteristici geometrice ale talerului care urmează a fi proiectat. Pentru calculul diametrului nominal se poate aplica și o metodă aproximativă [3].

Debitul de alimentare pentru un anumit taler variază în funcție de natura materialului alimentat. Ca urmare, pentru cele mai importante materiale a fost calculat factorul de granulare (*K*). În figura 3 a fost reprezentată variația debitului *Q* în funcție de diametrul nominal al talerului *Dnp* pentru un material care se granulează greu ($K = 0,5$) pentru un material care se granulează ușor ($K = 1,2$) și pentru un material intermediar ($K = 1$). Se dau în continuare valorile lui *K* pentru cîteva materiale pe care s-a efectuat un număr mare de încercări.

	K
Materia primă pentru ciment	0,85—1,2
Minereuri de fier	0,4 —0,5
Minereuri de plumb	0,5 —0,6
Minereuri de cupru	0,6 —0,65
Cenușă volatilă de la cazan	0,4 —0,55
Superfosfați	0,75
Îngrășăminte mixte	0,68—0,75
Minereuri de zinc	0,6 —0,7
Hidrat de calciu	0,85
Bauxită	0,85

Ținînd seamă de faptul că forța centrifugă care acționează asupra granulelor trebuie să fie constantă indiferent de diametrul talerului, pentru a obține același efect de granulare, se poate determina ușor turația granulatorului care urmează a fi proiectat (n_p).

$$n_p = n_e \sqrt{\frac{D_e}{D_p}} \qquad (7)$$

În tabela 1 se dau principalele caracteristici ale granulatoarelor în funcție de diametrul nominal:

Tabela 1

Diametrul nominal *Dn* mm	Caracteristici geometrice, mm				Debit Q_p *t/h*	Turație, rot/min
	D_1	D_2	H_1	$H_2=H_3$		
1 000	1 220	1 400	125	72	0,2—0,5	20—22
2 000	2 370	2 680	217	150	0,8—2,0	14,1—15,5
3 000	3 470	3 870	305	210	1,8—4,5	11,4—12,6
4 000	4 520	5 020	382	240	3,2—7,8	10—11
5 000	5 590	6 100	476	240	5,0—12,2	8,9—9,8
6 000	6 620	7 180	597	226	7,3—17,6	8,2—9,0

Bibliografie

1. Waclaw, F. Zement – Kalk – Gips **5**, 1952, p. 91–102.
2. Mussgnug, G. Zement – Kalk – Gips **10**, 1957, p. 95–99.
3. Klatt, H. Zement – Kalk – Gips **11**, 1958, p. 98–102.
4. Spohn, E. Zement – Kalk – Gips **7**, 1954, p. 405–415.
5. Klatt, H. Zement – Kalk – Gips **4**, 1958, p. 144.
6. Macry, R. L. La granulation des engrais, S.E.R.D.I.C. – Marseille, Mars, 1961

K. Breckner

Sistem de semnalizare a nivelului pentru substanţe vîscoase sub vid

Cu toate că problema măsurării nivelului substanţelor lichide, în general, este rezolvată cu ajutorul unor metode de măsurare şi aparate din cele mai diferite care se aleg în funcţie de natura substanţei lichide al cărei nivel trebuie măsurat, de particularităţile constructive ale recipientului, de presiune, temperatură etc., totuşi, în cazul substanţelor vîscoase şi cu tendinţe de polimerizare, metodele clasice cunoscute s-au dovedit a fi inutilizabile datorită depunerilor de substanţă pe elementele sensibile ale aparatelor (plutitoare, imersoare, membrane, pîrghii, sonde, electrozi etc.) care vin în contact în mod obligatoriu cu mediul respectiv.

Greutăţi de acest gen de neînvins cu aparatura clasică, au apărut şi la evaporatoarele de clei ale instalaţiei de clei folosite de Combinatul chimic — Victoria.

În cazul acestor evaporatoare, depăşirea nivelului admis duce la antrenări masive de soluţie de clei pe linia pompelor de vid, cu toate consecinţele negative care rezultă din aceasta (înfundări de utilaje şi trasee tehnologice, pierderi de clei, pierderi de producţie pe timpul desfundării traseelor etc.).

O semnalizare de nivel permite evitarea acestor consecinţe grave, datorită posibilităţii intervenţiei operatorilor în timp util.

Aparatul de semnalizare conceput (fig. 1) se compune dintr-o sondă (S) sub formă de clopot, un sistem de burdufuri metalice (B_1, B_2) montate pe o pîrghie (Pg) care se poate roti în jurul unui punct de articulaţie (PA), un traductor pneumatic de tipul deplasare-presiune, compus dintr-un sistem clapetă-duză (Cl, Du), un presostat (P) şi un sistem de semnalizare optico-acustic (SO, SA).

La pornirea pompelor de vid, în ambele burdufuri, B_1 respectiv B_2, se stabileşte aceeaşi presiune şi, ca atare, pîrghia Pg rămîne în echilibru. La creşterea nivelului, lichidul care intră în sonda S, de diametru mare, comprimă coloana de gaz (Legea lui Boyle-Mariotte $p.\ v = ct$) din conducta de legătură de diametru mic, spre burduful B_1, care se va dilata, producînd o micşorare a distanţei dintre clapeta Cl şi duza Du.

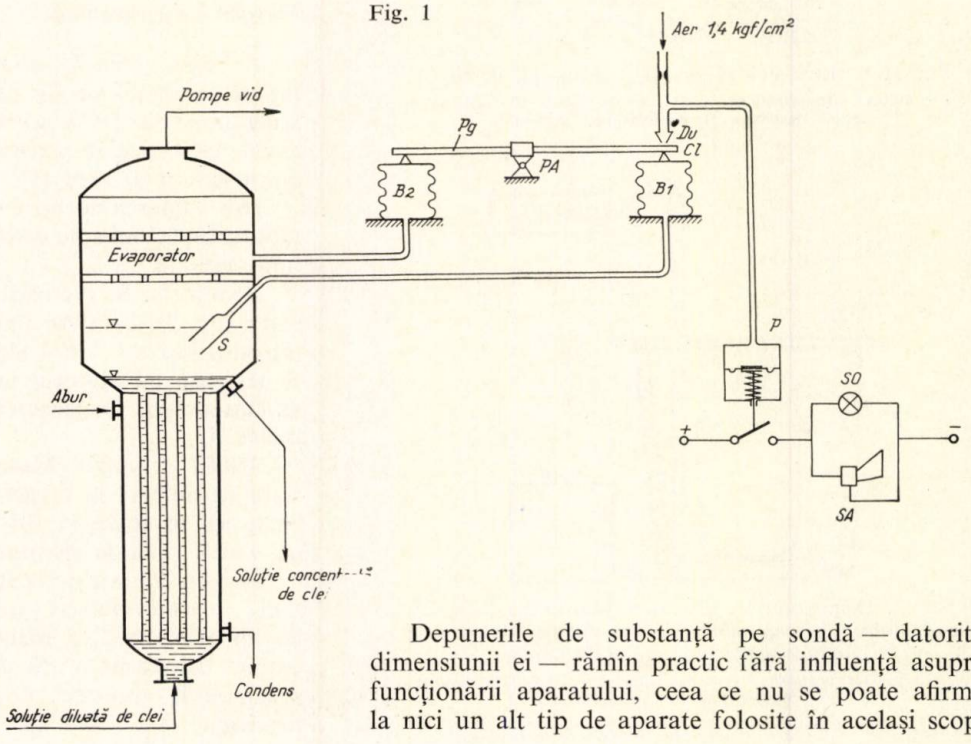
Ca urmare, creşte presiunea în spatele duzei şi acţionează presostatul P, care prin închiderea contactului său pune în funcţiune schema de semnalizare optico-acustică SO, respectiv SA.

Variaţiile inerente de presiune din interiorul recipientului şi variaţiile presiunii atmosferice nu au nici o influenţă asupra traductorului pneumatic, întrucît efectul lor se anulează reciproc, datorită cuplurilor opuse produse de cele două burdufuri.

Printr-o alegere corespunzătoare a dimensiunilor sondei S faţă de dimensiunile conductei de legătură şi ale burdufului B_1, sensibilitatea aparatului poate fi făcută atît de mare, încît să sesizeze variaţii de nivel de ordinul a cîtorva milimetri.

Printr-o montare la o înălţime corespunzătoare a sondei faţă de nivelul normal se poate fixa valoarea prescrisă a nivelului care duce la declanşarea semnalului.

Fig. 1



Depunerile de substanţă pe sondă — datorită dimensiunii ei — rămîn practic fără influenţă asupra funcţionării aparatului, ceea ce nu se poate afirma la nici un alt tip de aparate folosite în acelaşi scop.

Agneta Bâtcă-Cerbu

Determinarea volumului cavităţilor unui material zeolitic prin sorbţia sărurilor topite

Zeolitul de tip A este un aluminosilicat cristalin hidratat, cu formula celulei elementare:

$$Na_{12}[(AlO_2 \cdot SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O.$$

Reţeaua de aluminosilicat este formată din tetraedrii $[SiO_4]^{4-}$ înlocuiţi izomorf cu $[AlO_4]^{5-}$ în raport aproximativ de 1:1.

Tetraedrii se grupează cîte 24, în unităţi cubooctaedrice (C.O.), care la rîndul lor se distribuie în nodurile reţelei cubice simple a zeolitului (fig. 1). Datorită volumului mare a C.O. în reţeaua cristalină se formează goluri, de asemenea de formă cubooctaedrică, numite cavităţi α. Acestea se unesc, fiecare, cu cîte şase cavităţi vecine, prin deschideri inelare formate din opt atomi de oxigen (O_8). Acestea reprezintă porii zeolitului.

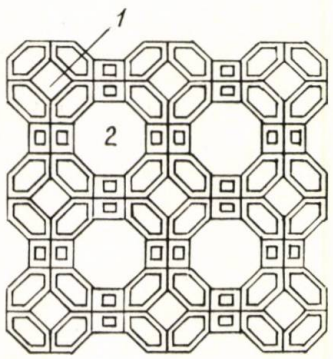


Fig. 1. Reţeaua cubică simplă a zeolitului de tip A: *1* — unitate cubooctaedrică (C.O.); *2* — cavitate α- cu inelul octoatomic de oxigen, reprezentînd porii zeolitului.

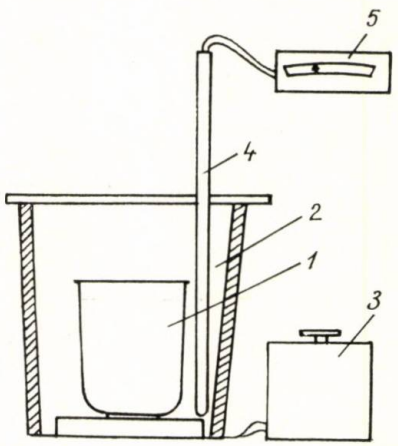


Fig. 2. Dispozitiv de laborator pentru determinarea volumului liber al cavităţilor în zeolitul NaA prin sorbţia azotatului de sodiu topit:
1 — creuzet de porţelan; *2* — cuptor electric; *3* — autotransformator; *4* — termocuplu; *5* — milivoltmetru.

Prin unirea cavităţilor se formează canale intracristaline ce străbat în mod uniform cristalul.

Există, de asemenea, goluri în interiorul unităţilor C.O., de dimensiuni mai reduse, numite cavităţi β, care comunică cu cavităţile vecine prin deschideri inelare hexaatomice (O_6), avînd diametrul de 2,2 Å.

În cavităţi se localizează cationii care neutralizează sarcinile negative excedentare ale reţelei de aluminosilicat, determinate de prezenţa tetraedrilor de aluminat, precum şi moleculele de apă.

Celula elementară-ideală a zeolitului conţine o unitate C.O. şi o cavitate α. Masa celulei elementare, exprimată în unităţi de masă atomică se consideră drept masa moleculară a zeolitului.

Din punctul de vedere al proceselor de sorbţie, la care zeolitul participă ca sorbent selectiv de tipul sitelor moleculare, este important să se cunoască volumul cavităţilor.

În prezenta lucrare s-a elaborat o metodă de determinare a volumului cavităţilor dintr-un material zeolitic folosind sorbţia azotatului de sodiu topit.

Metoda experimentală

Principiul metodei. Determinarea volumului cavităţilor zeolitului de tip NaA se bazează pe proprietatea acestuia de a sorbi azotatul de sodiu topit, astfel încît fiecare cavitate reţine zece perechi de anion-cation ai sării [1].

Din valoarea sorbţiei se determină volumul cavităţilor, capacitatea de sorbţie, puritatea ş.a. a materialului zeolitic.

Aparatura. Se lucrează într-un dispozitiv de laborator (fig. 2), compus dintr-un creuzet de porţelan *1* introdus într-un cuptor electric *2*, în care temperatura se reglează cu ajutorul unui autotransformator *3* şi se măsoară cu un termocuplu *4* legat la un milivoltmetru *5*.

Modul de lucru. Materialul zeolitic se aduce în stare de pulbere la fineţea sitei de 4 900 ochiuri/cm^2. Se usucă în etuvă la 105°C şi se răceşte în exicator cu $CaCl_2$ pînă la greutate constantă.

Într-un creuzet de porţelan adus la greutate constantă se cîntăreşte cu precizia de 0,2 mg o cantitate de aproximativ 5 g material zeolitic, peste care se adaugă aproximativ 10 g azotat de sodiu uscat în prealabil la greutate constantă, cîntărite cu aceeaşi precizie.

Creuzetul se introduce în cuptorul adus la 330°C. După topirea sării se agită uşor pînă la omogenizarea amestecului. Se lasă în cuptor timp de $1^1/_2$ oră. Se scoate şi se răceşte într-un exicator. Se cîntăreşte.

Masa răcită se reia cu porţii de 2—3 ml apă, pînă la dizolvarea completă. Se filtrează în vid pe un creuzet de sticlă cu placă poroasă G3, adus în prealabil la greutate constantă. Zeolitul trecut cantitativ pe filtru se spală cu apă pentru îndepărtarea totală a sării aderente. Se usucă în etuvă la 105°C, se răceşte în exicator şi se cîntăreşte. Se repetă operaţiile pînă la greutate constantă.

Calculul rezultatului. Din determinările experimentale se calculează, în moli, cantitatea de zeolit conţinută într-un gram de material zeolitic (m_z), folosind relaţia:

$$m_z = \frac{1}{10\ M}\left[\frac{g_f}{g_i}\left(1-\frac{U_f}{100}\right)-\left(1-\frac{U_i}{100}\right)\right] \text{ moli/g} \quad (1)$$

în care:

M este masa moleculară a sării (pentru $NaNO_3$, $M = 85$);
g_i — greutatea probei de zeolit, g;
g_f — greutatea finală a zeolitului tratat, g;
U_f — umiditatea zeolitului tratat dată de sorbţia apei în cavităţile β, egală cu 5 %;
U_i — umiditatea materialului zeolitic (%), calculată din relaţia:

$$U_i = \frac{c_i - c_f}{g_i}\,100 \quad (2)$$

în care:

c_i este greutatea iniţială a creuzetului cu proba de zeolit şi sare;
c_f — greutatea creuzetului după sorbţia sării topite.

Valoarea lui U_i se poate determina şi prin analiză termogravimetrică.

Înlocuind în realaţia (1) valoarea lui M şi U_f se obţine:

$$m_z = 1{,}176\ 10^{-3}\left[0{,}95\ \frac{g_f}{g_i}-\left(1-\frac{U_i}{100}\right)\right] \text{ moli/g} \quad (3)$$

Valoarea lui m_z reprezintă totodată numărul cavităţilor α sau β într-un gram de material zeolitic.

Volumul cavităţilor se poate calcula luînd în considerare că un mol de zeolit NaA conţine N celule elementare şi respectiv tot atîtea cavităţi α sau β, N fiind numărul lui Avogadro.

Volumul liber al unei cavităţi α se calculează din date röntgenostructurale, considerînd-o de formă sferică, cu raza r_α şi scăzînd spaţiul ocupat de cei opt cationi sodiu pe care-i conţine.

Ionii de sodiu se consideră de asemenea de formă sferică, cu raza sferei r_{Na}.

Rezultă următoarea ecuaţie de calcul:

$$V_\alpha = 4/3\ \pi\left(r_\alpha^3 - 8r_{Na}^3\right)\ \text{Å}^3 \quad (4)$$

în care V_α este volumul liber al cavităţii.

Folosind valoarea lui V_α se poate calcula volumul liber al cavităţilor α dintr-un gram de material zeolitic ($V_{z\alpha}$):

$$V_{z\alpha} = V_\alpha \cdot N \cdot m_z \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3/\text{g} \quad (5)$$

în care $N = 6{,}023\ 10^{23}$ cavităţi/mol zeolit.

Considerînd şi volumul cavităţilor β, se poate calcula volumul liber total (V_{zt}) dintr-un material zeolitic, din relaţia:

$$V_{zt} = V_c \cdot N \cdot m_z \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3/\text{g} \quad (6)$$

în care $V_c = V_\alpha + V_\beta$, iar V_β este volumul cavităţilor β, calculat din relaţia:

$$V_\beta = 4/3\,\pi\left(r_\beta^3 - 4\,r_{Na}^3\right) \quad (7)$$

Volumul total al cavităţilor dintr-o celulă elementară a zeolitului se poate calcula şi din relaţia:

$$V_c = 4/3\ \pi\left(r_\alpha^3 + r_\beta^3 - 12\ r_{Na}^3\right) \quad (8)$$

Din ecuaţiile (5) şi (6) se poate determina capacitatea de sorbţie a materialului zeolitic pentru diferite substanţe.

Pentru aceasta este suficient să se cunoască densitatea lichidului la temperatura de lucru sau în cazul sorbţiei substanţelor gazoase se poate considera densitatea lichidului la temperatura de fierbere.

Rezultate experimentale şi discuţii

În cele ce urmează se dă un exemplu de aplicare a metodei elaborate, pentru cazul sorbţiei apei într-un material zeolitic de tip NaA negranulat.

Datele care au servit pentru calcul sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

Mărimea	Valoarea
g_i (g)	5,0061
g_f (g)	5,9099
U_i (%)	19,21
m_Z moli/g	$3{,}69\ 10^{-4}$

Considerînd diametrul cavităţii α, $d_\alpha = 11{,}4$ Å [3] şi cel din interiorul unităţii C.O., $d_\beta = 6{,}6$ Å şi considerînd că sorbţia apei se produce în ambele cavităţi, se calculează capacitatea de sorbţie a apei în materialul zeolitic, (densitatea apei la temperatura ambiantă se consideră egală cu unitatea). Rezultatele calculului sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Mărimea	Valoarea
V'_α (Å^3)	775,6
V'_β (Å^3)	150,5
$12\ V_{Na}$ (Å^3)	43,1
V_c (Å^3)	883,1
Apa sorbită $U_c = U_i$ (%)	19,62

Tabela 3

REZULTATELE DETERMINĂRII VALORII LUI m_z

Mărimea determinată	Numărul determinării			
	1	2	3	4
g_i (g)	5,0062	5,1082	4,9651	5,2368
g_f (g)	5,9051	6,0274	5,8604	6,1708
U_i (%)	19,18	19,15	19,09	19,26
$m_z \times 10^4$ (moli/g)	3,67	3,59	3,72	3,70
$\bar{m}_z - m_{zi}$ ($\bar{m}_z = 3{,}67 \cdot 10\text{-}^4$)	0	+8 ·106	—5 ·106	—3 ·106

Valorile lui V'_α şi V'_β reprezintă volumul total al cavităţii respective. Valoarea lui V_c s-a calculat din relaţia:

$$V_c = V'_\alpha + V'_\beta - 12V_{Na} \qquad (9)$$

Valoarea lui U_c se calculează din relaţia:

$U_c = 100\, m_z\, N\, V_c\, d\, 10^{-24}$ din care, după gruparea termenilor şi înlocuirea valorii lui N se obţine:

$$U_c = 60{,}23\ m_z\ V_c\ d \qquad (10)$$

în care d este densitatea substanţei sorbite (g/cm³); în cazul apei se ia 1 g/cm³.

Valoarea de 19,62 pentru capacitatea de sorbţie a apei în porozitatea primară (dată de cavităţile intracristaline) determinată prin calcul coincide satisfăcător cu cea de 19,21%, determinată experimental (tabela 1). Abaterea de la valoarea medie a celor două valori este de aproximativ ± 1%.

Metoda elaborată poate fi aplicată la calculul sorbţiei diferitelor substanţe în cavităţile intracristaline ale zeolitului NaA.

Exactitatea metodei pentru determinarea valorii lui m_z s-a verificat pe probe paralele. Rezultatele determinărilor şi calculul erorilor sînt date în tabelele 3 şi 4.

Semnificaţia notaţiilor din tabele este următoarea:

m_z — valoarea medie a determinărilor;

m_{zi} — valoarea unei determinări;

Tabela 4

CALCULUL ERORILOR

Mărimea	Valoarea
n	4
s^2	$3{,}27—10^{-11}$
$s_{\bar{X}}$	$2{,}86 \cdot 10^{-6}$
$t_{95\%}$ [3]	3,18
$m_Z \pm t\ s_{\bar{X}}$	$9{,}09 \cdot 10^{-6}$
$E = \frac{s_{\bar{X}}}{\bar{m}_Z}\ 100$	(%) 2,47

n — numărul determinărilor;

s^2 — dispersia de selecţie;

$$s_x = \left[\frac{\Sigma(\bar{m}_z - m_{zi})^2}{n(n-1)}\right]^{1/2}$$

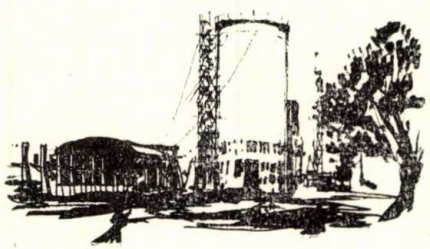
Concluzii

Metoda elaborată permite determinarea cu o precizie satisfăcătoare a unor valori privind caracteristicile de sorbţie ale zeolitului de tip A: volumul cavităţilor, din care apoi se calculează capacitatea de sorbţie, puritatea materialului zeolitic ş.a., pentru materiale zeolitice cu conţinut variabil de zeolit NaA pur. Eroarea de determinare nu depăşeşte valoarea de 2,5%.

Metoda poate fi aplicată pentru calcularea capacităţilor de sorbţie ale diferitelor substanţe în materialele zeolitice de tip NaA, considerînd sorbţia specifică, în porozitatea primară a zeolitului.

Bibliografie

1. Liquornic, M. şi Marcus, Y. Israel J. Chem., **6**, 1968. 115—121,
2. Barrer, R. M. şi Meier, W. H. Trans. Faraday Soc. **54**, (7), 1958. 1074—85,
3. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă — volumetrie. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969.



W. Kraft şi E. Kraft

Tehnici de optimizare în conducerea activităţii de producţie chimică

Dezvoltarea producţiei industriei chimice în ansamblul economiei noastre naţionale impune, în etapa actuală, sporirea continuă a eficienţei realizate în utilizarea resurselor materiale în general, iar în particular în folosirea capacităţilor de producţie. Rezervele interne existente în aceste direcţii în întreprinderile chimice trebuie identificate sistematic pentru a putea îndeplini cu succes şi înainte de termen sarcinile legate de creşterea volumului fizic şi a valorii producţiei, diversificarea produselor şi îmbunătăţirea calităţii lor, reducerea preţului de cost etc.

Aşa cum a arătat tovarăşul **Nicolae Ceauşescu** la Conferinţa Naţională a Partidului Comunist Român: „...Există posibilităţi reale pentru a îndeplini angajamentele asumate, pentru a obţine o creştere mai puternică a producţiei şi productivităţii muncii, ridicarea eficienţei activităţii economice, dezvoltarea mai accelerată a economiei naţionale".

În atingerea acestor obiective, organizarea şi conducerea activităţii de producţie la anumite niveluri (secţie, întreprindere, centrală) trebuie să se bazeze pe metode şi tehnici riguroase şi să utilizeze mijloace perfecţionate pentru a se obţine creşterea eficienţei în fiecare unitate de producţie. Metodele şi tehnicile de optimizare constituie, în acest sens, un auxiliar preţios al organizării şi conducerii producţiei pentru identificarea rapidă şi exactă a celor mai avantajoase căi şi mijloace menite să asigure eficienţa maximă în utilizarea capacităţilor existente, în folosirea tuturor resurselor întreprinderii.

În activitatea întreprinderii, privită ca sistem de producţie chimică [1], metodele şi tehnicile de optimizare sînt aplicate în organizarea şi conducerea ştiinţifică, pentru a obiectiva atît funcţionarea parţială a utilajului chimic şi procesele în subsistem, cît şi funcţionarea integrată în sistem a instalaţiilor simple sau complexe, în ansamblul întreprinderii, grupului de întreprinderi sau centralei industriale. În acest context se pot proiecta şi testa metode şi tehnici privind atît conducerea operativă a fabricaţiei şi vizînd optimizarea regimului tehnologic prin valoarea parametrilor de proces, în subsistem, cît şi — mai ales — conducerea previzională şi optimizarea sistemului de producţie, vizînd astfel coordonarea proceselor desfăşurate în toate verigile de producţie. În aceste condiţii, metodele şi tehnicile de optimizare în sistem, elaborate şi aplicate pentru fundamentarea deciziilor ce se iau la anumite niveluri în legătură cu organizarea şi conducerea operativă şi previzională, capătă dimensiuni diferenţiate, impun rezolvări complexe, adoptă criterii alternative sau conjugate de optimizare, reclamă mijloace de calcul cu performanţe variate.

Optimizarea deciziei de intervenţie şi a modului în care se surprind şi operează elementele procesuale în sistem, precum şi motivarea ştiinţifică a acţiunilor de impact şi a măsurilor luate de factorii de răspundere pentru înlăturarea elementelor perturbatorii în funcţionarea sistemului de producţie, se bazează pe metode şi tehnici diferenţiate, dintre care unele se prezintă şi se exemplifică în cele ce urmează. Fără a avea intenţia să epuizeze sau să limiteze instrumentajul modern folosit în organizarea şi conducerea ştiinţifică a sistemului de producţie chimică, în materialul de faţă se reliefează cadrul de aplicare a metodei balanţelor şi tehnicile adiacente de lucru pe anumite trepte de conducere, menţionîndu-se aspectele de abordare, topica de aplicare şi de optimizare, implicaţiile generale sistemice.

Balanţele de capacităţi constituie un procedeu eficient aplicat pentru organizarea şi conducerea producţiei în sisteme şi subsisteme. Prin elaborarea şi utilizarea lor, balanţele de capacităţi permit o investigare aprofundată operată asupra proceselor şi utilajelor ce condiţionează potenţialul productiv, precum şi o sinteză amplă generată de cerinţele corelării capacităţilor de-a lungul fluxului tehnologic şi obiectivată de armonizarea producţiei ca un criteriu funcţional din sistem sau subsistem. Eficienţa aplicării balanţelor de capacităţi apare proporţională cu gradul de detaliere a analizei necesare optimizării intervenţiei directe în procesul de fabricaţie, justificării opţiunilor de regulă operativă. La anumite niveluri de conducere a producţiei, mai ales, în întreprinderi mari, în centrale industriale, eficienţa aplicării balanţelor de capacităţi se apreciază prin gradul de sinteză atins, criterial necesar coordonării şi armonizării activităţii economico-productive în sistem sau subsistem, precum şi fundamentării deciziilor, de regulă previzionale, în organizare şi conducere. În aceste condiţii, balanţele de capacităţi reprezintă un procedeu de bază pentru planificarea, urmărirea şi analiza activităţii tehnice de producţie, în conexiune cu procesele de fabricaţie parţiale sau integrale desfăşurate în secţiile de bază, auxiliare şi de deservire.

Balanţele de capacităţi se întocmesc pentru diferite verigi de producţie, şi anume: linii de fabricaţie şi instalaţii de lucru, secţii şi sectoare productive, întreprindere sau grup de întreprinderi. Prin elementele metodice şi rezultatele obţinute o dată cu implementarea tehnicilor de lucru în elaborarea şi utilizarea balanţelor de capacităţi, se poate realiza o eficienţă

* Raport la Conferinţa Naţională a Partidului Comunist Român, 19—21 iulie 1972, Editura politică, Bucureşti 1972, p. 14.

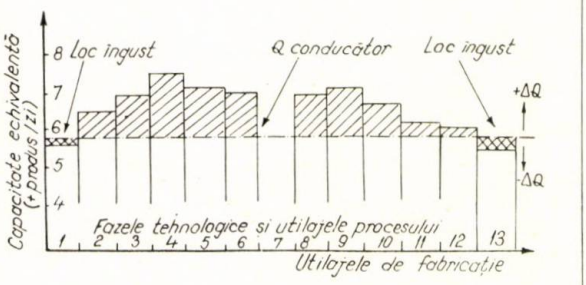


Fig. 1.

sporită în organizarea și conducerea proceselor de producție chimică, deoarece acest procedeu permite modelarea lor și cercetarea condițiilor conexe tehnice și organizatorice de producție din interiorul unui sistem, identifică factorii perturbatori în procese, precum și cauzele acestora, orientează just opțiunea de intervenție menită să determine sau să restabilească regimul optim de proces în sistem și, pe această bază, să sconteze realizarea unui spor de producție.

În proiectarea și aplicarea balanței de capacități, calculul riguros al mărimii potențialului utilajului chimic constituie o premisă necesară și suficientă *. Pornind de la capacitățile de producție (Q) stabilite pentru utilajele de bază din cadrul unei verigi în sistem, balanța reflectă condițiile în care nivelurile calculate pot fi corelate în funcție de cerințele și toleranțele fluxului tehnologic al procesului practicat în sistem. Pentru a asigura posibilitatea corelării diferitelor niveluri de capacitate, se recurge, de obicei, la un numitor comun, și anume capacitatea echivalentă de produs finit al verigii (Qe); pentru echivalare se folosesc în determinări coeficienții consumului specific de semifabricat, c_s, în raport cu unitatea de produs finit obținut. Relația generală folosită este (2):

$$Qe = \frac{Q}{\pi \; c_s} \qquad (1)$$

În vederea exemplificării tehnicii de aplicare a balanței de capacități s-a luat în considerație procesul integrat de fabricație a sulfatiazolului. Utilajele tehnologice pentru care s-a stabilit potențialul productiv în funcție de desfășurarea procesului în subsistem sînt următoarele: *1*-clorurator; *2*-autoclavă de condensare amino; *3*-neutralizator; *4*-clorosulfonator; *5*-vas descompunere; *6*-filtre-nuce; *7*-autoclavă condensare acetil; *8*-vas de cristalizare și precipitare; *9*-vas de hidroliză; *10*-vas de cristalizare (pentru sarea de sodiu); *11*-vas de dizolvare și purificare; *12*-autoclavă de precipitare; *13*-uscător. Ținînd seama de cerințele de corelare impuse de funcționarea întregii verigi și de desfășurarea fluxului tehnologic, capacitățile stabilite au fost echivalate.

Pentru a se putea urmări mai ușor aspectele aplicării balanței de capacități, sinteza de potențial realizată în cadrul procesului abordat este ilustrată grafic în figura 1. Capacitatea echivalentă (t/zi în ordonată) este evidențiată de-a lungul fazelor tehnologice de fabricație pentru diferitele utilaje componente ale verigii de producție (pe abscisă).

Prin utilizarea balanței de capacități se pot investiga și delimita condițiile în care se armonizează capacitățile în subsistemul de producție considerat în funcție (și în raport) de capacitatea utilajului și a fazei „cheie" din întregul proces (faza și utilajul 7) care determină și care exprimă potențialul productiv integral al verigii de fabricație. Din indicațiile balanței se pot analiza în continuare cauzele care determină existența unor deficite de capacitate ($-\Delta Q$) și care generează astfel perturbări procesuale în subsistemul de producție, limitînd folosirea potențialului integral. Din exemplul dat se observă că, în vederea armonizării producției în subsistem, trebuie orientate operativ măsuri cu caracter tehnic și organizatoric ce pot elimina „locurile înguste" și cauzele care le generează; în acest sens trebuie acționat asupra factorilor care influențează utilizarea intensivă și extensivă. Eficiența elevată a acestor intervenții în subsistem se concretizează în aportul de producție care poate fi realizat fără investiții suplimentare (în exemplul dat se poate obține un spor al producției de circa 20% fără alte investiții).

Trebuie menționat aici că la diferite niveluri de conducere a producției (începînd cu secțiile productive și serviciile de producție din întreprinderi și centrale) se practică pe larg *balanțele de producție* în planificarea, urmărirea și controlul proceselor integrate în sistemul de producție. În conducerea activității interne complexe a întreprinderilor chimice astfel de balanțe constituie un procedeu simplificat în exclusivitate de sinteză (fie pe plan, fie statistică), un suport de informare și decizie ale cărui implicații se cer investigate și continuate prin alte tehnici, în vederea motivării opțiunilor și intervențiilor de comandă.

Tehnica întocmirii și utilizării balanțelor de producție este cunoscută; ea este menită să concretizeze condițiile-limită în care la un moment dat poate fi coordonată sau sincronizată producția diferitelor verigi (instalații și secții) pentru a asigura necesarul activității interne (uneori chiar externe) de semifabricate, energie în variate forme etc. Balanțele de producție integrează întotdeauna procesele din sistem (sau subsistem) numai pe baza valorilor elementelor singulare de intrare și ieșire; cu aceste limitări se înțelege că modelul obținut asupra activității economico-productive apare trunchiat, extrapolat și nu permite cercetarea și interpretarea amplă a laturilor procesuale [2].

Pentru exemplificarea tehnicii de utilizare a balanțelor de producție se consideră activitatea integrată desfășurată în cadrul unui combinat chimic de produse organice și anorganice, pe baza clorului obținut în instalațiile de electroliză a NaCl. Datele necesare coordonării producției (fie planificată, fie realizată efectiv și raportată) în decursul unei luni din acest an rezultă din tabela 1.

Prin tehnica aplicării balanțelor se poate deduce gradul în care potențialul instalațiilor de producție acoperă cerințele fabricației interne ale produselor chimice. În exemplul dat, ambele balanțe sînt excedentare, astfel încît există posibilitatea livrării în afară

* A se vedea instrucțiunile metodologice ale Ministerului Industriei Chimice în legătură cu determinarea capacităților de producție în diferite verigi.

Tabela 1

1. *Balanța clorului gazos:*

Capacitatea instalației producătoare: 5 000 t

Necesar pentru instalațiile consumatoare:

produs	t	consum specific t/t	necesar, t
— clor lichid	3 600	1	3 600
— acid clorhidric	3 000	0,32	960
— hipocl. sodiu	400	0,16	64
— clorură var	800	0,38	308
Total necesar secțiilor consumatoare (t clor)			4 928

2. *Balanța clorului lichid:*

Capacitatea instalației producătoare: 3 600 t

Necesar pentru instalațiile consumatoare:

produs	t	consum specific t/t	necesar, t
— detexan	80	2,4	192
— HCH	40	6	240
— monoclorbenzen	80	2,0	160
— toluen clorurat	40	0,8	32
— clorură ferică	40	0,25	10
— PVC	2 500	0,9	2 250
— cloral	10	2,4	240
— tetraclorură de carbon	200	3	600
Total necesar instalațiilor consumatoare			3 508

a excedentului de produs, în contul producției-marfă.

Balanța legăturilor tehnico-productive reprezintă un procedeu complex și modern de fundamentare științifică privind organizarea și conducerea activității economice în sistemul de producție. Ea poate fi practicată cu o eficiență deosebită pentru modelarea matematică a sistemului de producție, iar pe această bază pot fi studiate aprofundat procesele desfășurate, poate fi optimizată conducerea producției și poate fi armonizată activitatea integrată (aprovizionarea, fabricația și desfacerea).

Bazele teoretice și practice ale modelării generale a activității de producție în sistemul macroeconomic sînt bine cunoscute, în prezent, în condițiile elaborării și aplicării balanței legăturilor între ramuri și subramuri. La nivel microeconomic, modelarea activității de producție se axează pe elemente similare de calcul, cunoscute, dar mai puțin aplicate, deși avantajele folosirii instrumentajului de modelare matematică în activitatea întreprinderii moderne sînt incontestabile pentru investigarea și caracterizarea multilaterală a proceselor desfășurate, identificarea factorilor procesuali determinanți, posibilitatea aplicării riguroase și rapide a tehnicilor de optimizare și de calcul.

Modelarea matematică a activității desfășurate în sistemul de producție chimică constituie, în primul rînd, un procedeu de sinteză a tuturor legăturilor tehnice și de producție existente între instalații și secții de fabricație, între acestea și cele auxiliare și de deservire, în ansamblul unităților productive. În acest sens, prin calculul coeficienților de consum specific direct, indirect și integral, tehnica de lucru folosită permite să se concretizeze gradul de interdependență a proceselor desfășurate și implicațiile acesteia în sistemul de producție. Pe această bază, tot cu ajutorul tehnicii de calcul matricial, balanța conexiunii tehnice de producție servește în continuare pentru repartizarea optimă a sarcinilor, pentru conducerea și organizarea științifică și eficientă a activității multiple generate de îndeplinirea unor scopuri prioritare în sistemul de producție. Balanța reprezintă astfel un instrument de conducere planificată, de urmărire și control, în realizarea unei eficiențe maxime în activitatea economică din sistemul de producție chimică.

Pentru aplicarea tehnicii de modelare matricială [3] în determinarea și optimizarea sarcinilor ce revin instalațiilor și secțiilor de producție chimică, se pornește de la relația ce există între capacitatea fiecărei instalații sau secții producătoare (X_i) și volumul fizic de producție preluată atît pentru consumul productiv intern (x_{ij} fiind producția obținută de secția i și preluată de secția j), cît și cea destinată pentru livrare în afară, către alte întreprinderi (Y_i -cantitatea de producție livrată). Cu elementele amintite se poate aplica relația:

$$X_i = \sum_{j=1}^{n} x_{ij} + Y_i \qquad (2)$$

Ținînd seama de faptul că pentru fabricația producției (X_j, în secțiile finale consumatoare j) se folosește cantitatea x_{ij}, se poate aprecia și mărimea consumului specific (a_{ij}), și anume:

$$a_{ij} = \frac{x_{ij}}{x_j}$$

Relația (2) devine:

$$X_i = \sum_{j=1}^{n} X_{ij} + Y_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} \cdot X_j + Y_i \qquad (3)$$

În aceste condiții, ecuațiile care exprimă sarcinile de producție și încărcarea fiecăreia dintre secții vor fi de forma:

$$X_1 = x_{11} + x_{12} + x_{13} + \cdots + x_{1n} + Y_1; \cdots;$$
$$X_n = x_{n1} + x_{n2} + x_{n3} + \cdots + x_{nn} + Y_n \quad (4)$$

sau în cazul în care se introduc consumurile specifice directe rezultă:

$$X_1 = a_{11} \cdot X_1 + a_{12} \cdot X_2 + \cdots + a_{1n} \cdot X_x + Y_1; \cdots;$$
$$X_n = a_{n1} \cdot X_1 + a_{n2} \cdot X_2 + \cdots + a_{nn} \cdot X_n + Y_n \quad (5)$$

Dacă în sistemul de ecuații (5) se notează:

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

sistemul (5) se poate scrie sub formă matricială:

$$X = AX + Y \quad (6)$$

unde X și Y sînt vectori de componente $X_1, X_2, X_3, \ldots X_n$, respectiv $Y_1, Y_2, Y_3, \ldots Y_n$.

Sistemul (5) de ecuații se mai poate scrie și sub forma:

$$(1 - a_{11})\, X_1 = a_{12}X_2 - a_{13}X_3 - \cdots - a_{1n}\, X_n = Y_1 -$$
$$- a_{21}X_1 + (1 - a_{22})\, X_2 - a_{23}X_3 - \cdots - a_{2n}\, X_n = Y_n \quad (7)$$
$$\cdots \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad \cdots$$
$$- a_{n1}\, X_1 - a_{n2}\, X_2 - a_{n3}\, X_3 - \cdots + (1 - a_{nn}\, X_n) = Y_n$$

Dacă în sistemul de ecuații (7) se notează:

$$B = \begin{vmatrix} 1 - a_{11} & - a_{12} & - a_{13} \cdots & - a_{1n} \\ - a_{21} & 1 - a_{22} & - a_{23} \cdots & - a_{2n} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots \\ - a_{n1} & - a_{n2} & - a_{n3} \cdots & 1 - a_{nn} \end{vmatrix}$$

matricea coeficienților variabilelor din sistemul de ecuații (7) se descompune astfel:

$$B = \cdots = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & p \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} -a_{11} & -a_{12} & -a_{13} & \cdots & -a_{1n} \\ -a_{21} & -a_{22} & -a_{23} & \cdots & -a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ -a_{n1} & -a_{n2} & -a_{n3} & \cdots & -a_{nn} \end{vmatrix}$$

Prima dintre matricile descompuse constituie matricea-unitate (E), iar cea de-a doua este tocmai matricea (A), cu toți coeficienții negativi. Rezultă de aici: $B = E - A$. În acest fel, sistemul de ecuații (5) scris sub forma (7) se poate exprima și matricial:

$$(E - A)\, X = Y \quad (8)$$

de unde:

$$X = (E - A)^{-1}\, Y \quad (9)$$

Sub formă matricială ecuația (9) devine:

$$\begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ \cdots \\ X_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \cdots & A_{2n} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \cdots & A_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & & \cdots \\ A_{n1} & A_{n2} & A_{n3} & \cdots & A_{nn} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ \cdots \\ Y_n \end{vmatrix} \quad (10)$$

Ecuația matricială (10) se poate scrie dezvoltat:

$$X_1 = A_{11}\, Y_1 + A_{12}\, Y_2 + A_{13} Y_3 + \cdots + A_{1n} Y_n; \cdots X_n =$$
$$= A_{n1} Y_1 + A_{n2} Y_2 + A_{n3} Y_3 + \cdots + A_{nn} Y_n \quad (11)$$

Elementele A_{ij} constituie coeficienții consumurilor specifice totale (de semifabricate, energie etc. în activitatea tehnico-productivă); ele reflectă atît consumul specific direct, cît și cel indirect, generat de întreaga producție în sistem. Astfel, de exemplu, pentru a obține azotatul de amoniu, se consumă în mod direct amoniac în procesul de fabricație, precum și în mod indirect pentru fabricația acidului azotic folosit pentru obținerea azotatului de amoniu. Considerînd un sistem sau subsistem de producție, se înțelege că nivelul consumului specific total poate depăși cu mult mărimea consumului specific direct, în funcție de complexitatea proceselor desfășurate în activitatea internă. Coeficienții A_{ij} din matricea B^{-1} pot fi determinați prin tehnica de calcul matricial, identificînd elementele rezultate din produsul matricilor $B.B^{-1}$ cu elementele matricii E (3).

Pentru exemplificarea tehnicii de aplicare a balanței de conexiuni de producție, să presupunem cazul simplificat al unui combinat chimic de produse pe bază de azot, în care din datele evidenței proprii se concretizează consumurile specifice directe de semifabricate, energie electrică, energie termică, apă. Indicatorii de consum specific exprimă direct, singular legăturile nemijlocite dintre instalații și secții în sistemul considerat, pe baza cerințelor producției (datele sînt prezentate în tabela 2).

Coeficienții consumurilor specifice directe constituie elementele a_{ij} ale matricii (A) în cadrul tehnicii de calcul matriciale menționate. Elementele a_{ij} trebuie incluse în matricea (B) pentru ca din produsul matricilor $B.B^{-1} = E$ să se poată stabili coeficienții consu-

Tabela 2

Consum \ Producție UM	Amoniac, t	Acid azotic, t	Azotat de amoniu, t	Nitrocalcar, t	Energie termică, Gcal	Energie electrică kWh,	Apă, m³
— amoniac	—	0,15	0,22	0,15	—	—	—
— acid azotic	—	—	1,6	0,95	—	—	—
— azot. amoniu	—	—	—	—	—	—	—
— nitrocalcar t	—	—	—	—	—	—	—
— energ. term. Gcal	—	—	0,41	0,95	—	—	—
— energ. electr. kWh	1 700	130	25	75	10	0,03	0,12
— apă industr. m³	120	20	15	35	—	0,03	—

murilor specifice totale (A_{ij}) respectînd regulile de calcul privind produsul a două matrice, şi anume:

$$\begin{vmatrix} 1 & -0{,}15 & -0{,}22 & -0{,}15 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1{,}6 & -0{,}95 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0{,}41 & -0{,}95 & 1 & 0 & 0 \\ -1700 & -130 & -25 & -75 & -10 & 0{,}97 & 0 \\ -120 & -20 & -15 & -35 & 0 & -0{,}03 & 1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{17} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{27} \\ A_{31} & A_{32} & \cdots & A_{37} \\ A_{41} & A_{42} & \cdots & A_{47} \\ A_{51} & A_{52} & \cdots & A_{57} \\ A_{61} & A_{62} & \cdots & A_{67} \\ A_{71} & A_{72} & \cdots & A_{77} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{vmatrix}$$

Din sistemele de ecuaţii ce se elaborează se poate dimensiona mărimea coeficienţilor A_{ij}, şi anume:

$$A_{11} - 0{,}15\ A_{21} - 0{,}22\ A_{31} - 0{,}15\ A_{41} = 1$$
$$A_{21} - 1{,}6\ A_{31} - 0{,}95\ A_{41} = 0 \quad \text{ş.a.m.d.}$$

Coeficienţii consumului specific total rezultaţi în calcul sînt sintetizaţi în tabela 3; ei pot caracteriza mai exact aspectele complexe ale legăturilor tehnice de producţie ce le generează activitatea reciprocă şi cerinţele de produse şi prestaţii în sistemul considerat.

Coeficienţii tehnici de consum specific total constituie elementele de bază în utilizarea tehnicii de conexiune în balanţă la nivelul conducerii proceselor în sistemul de producţie; cu ajutorul lor se pot planifica sau controla sarcinile şi încărcarea pe secţii şi instalaţii de fabricaţie, contribuţia lor la efortul general. În acest sens, în continuarea exemplului dat să considerăm că la nivelul combinatului trebuie să se livreze economiei naţionale, în intervalul analizat, următoarele cantităţi de produse: 2 460 t amoniac (Y_1); 12 250 t acid azotic (Y_2); 124 100 t azotat de amoniu (Y_3) şi 16 100 t nitrocalcar (Y_4). Ţinînd seama de ecuaţia matricială (10) şi de sistemul de ecuaţii (11),

$X_2 = 12250.1 + 124100.1{,}6 + 16\,100.\ 0{,}95 = 232\,105$ t acid azotic etc.

Rezultatele obţinute în urma aplicării procedeului de modelare a activităţii tehnice de producţie se pot concretiza prin balanţa de conexiuni prezentată în tabela 4.

Din datele balanţei de legături tehnico-productive rezultă repartiţia optimă a producţiei de semifabricate, energie şi apă, în funcţie de cerinţele încărcării secţiilor şi instalaţiilor de fabricaţie corespunzătoare nevoilor economiei naţionale. În ceea ce priveşte secţiile de bază, cifrele subliniate redau sarcinile derivate din planul de producţie-marfă (livrare în afară). Balanţa de conexiuni tehnico-productive serveşte astfel pentru a caracteriza efortul general de producţie şi gradul de solicitare în sistem, precum şi modul în care trebuie organizată repartiţia sarcinilor de fabricaţie în subsistemele componente, în vederea conducerii eficiente şi a realizării optime a planului în ansamblul combinatului (sau analog în grupul de întreprinderi sau în centrala industrială) *.

În legătură cu tehnicile de balanţă aplicate în organizarea şi conducerea activităţii economice în sistemul de producţie chimică, trebuie amintite aici

Tabela 3

Consum UM \ Producţie	Amoniac, t	Acid azotic, t	Azotat de amoniu, t	Nitrocalcar, t	Energie term., Gcal	Energie electrică, kWh	Apă, m³
— amoniac, t	1	0,15	0,46	1,104	0	0	0
— acid azotic, t	0	1	1,6	0,95	0	0	0
— azotat amoniu, t	0	0	1	0	0	0	0
— nitrocalcar, t	0	0	0	1	0	0	0
— energie term., Gcal	0	0	0,41	0,95	1	0	0
— energie electr, kWh	1 851,4	427,9	107,1	240,2	0,111	0,034	0,13
— apă industrială, m³	123,5	39,3	105	193	0	0	1

Tabela 4

Secţii şi instalaţii productive	Amoniac	Acid azotic	Azotat de amoniu	Nitrocalcar	Energie termică	Energie electr.	Apă industrială
— amoniac, t	2 460	1 837	57 236	17 720	—	—	—
— acid azotic, t	—	12 250	204 560	15 295	—	—	—
— azotat amoniu, t	—	—	124 100	—	—	—	—
— nitrocalcar, t	—	—	—	16 100	—	—	—
— energie term., Gcal	—	—	50 881	15 295	...	...	...
— energie electr., MWh	4 443,45	5 242,63	13 296,07	3 867,22	...	...	...
— apă industrială, m³	301 200	481 425	13 030 500	3 107 300	...	...	...

se pot stabili exact şi rapid sarcinile ce revin fiecărei verigi din sistem, şi anume:
$X_1 = 2460.1 + 12250.0{,}15 + 124100.\ 0{,}46 + 16100.\ 1{,}104 = 79\,267$ t amoniac

* În cadrul activităţii economice desfăşurate în sistemul de producţie, modelarea matematică serveşte în egală măsură în cercetarea şi optimizarea conducerii altor procese, în afara celui de fabricaţie, şi anume: aprovizionarea tehnico-materială, forţa de muncă, cheltuielile de producţie etc. (3).

și posibilitățile de planificare optimă și de analiză cu ajutorul metodelor moderne matematice, dintre care în prezent, programarea liniară este cea mai des folosită. Tehnica de optimizare a volumului de producție cu ajutorul programării liniare fundamentează riguros opțiunile și deciziile privind conducerea producției în sistem sau subsistem. Optimizarea calculelor în balanțele de capacități cu ajutorul programării liniare pornește de la cunoașterea datelor privind fabricația produselor în decursul unei perioade, și anume: produsele ce pot fi obținute în cadrul verigilor de producție, de-a lungul fluxului tehnologic în faze și operații distincte ($i = 1,2,\ldots n$ faze și operații tehnologice); durata procesului de fabricație (t), timpul necesar atît prelucrării produsului (tb-timp de bază), cît și efectuării operațiilor auxiliare (ta — timpul auxiliar); capacitatea de producție (c) disponibilă în cadrul fiecărei verigi. Capacitatea este stabilită pentru fiecare fază și tip de utilaj cunoscînd: numărul de utilaje tehnologice (U) și caracteristica lor tehnico-productivă (k); utilizarea intensivă maximă ($Iă$; fondul de timp disponibil (Td).

Capacitățile de producție calculate pentru o anumită perioadă de activitate constituie resursele disponibile pentru obținerea produselor, iar în problema de optimizare condițiile restrictive ale calculului. În funcție de specificul fabricației aplicate în sistem, condițiile restrictive privind folosirea potențialului diferitelor verigi se formulează prin următoarele relații, și anume [4]:

— În cazul în care se aplică tehnici de optimizare a unui proces de fabricație continuă, relațiile generale se exprimă astfel:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \frac{1}{Iij} \leqslant U_i \cdot k_i \cdot Td_i \qquad (12)$$

Funcția de eficiență fiind:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{Iij} = maxim \qquad (13)$$

— În cazul în care tehnicile de optimizare se aplică unui proces discontinuu, relațiile generale folosite sînt următoarele:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot t_{ij} \leqslant U_i \cdot Td_i \text{ sau } \sum_{j=1}^{n} x_j \ (tb_{ij} + ta_{ij}) \leqslant U_i \cdot Td_i \qquad (14)$$

Funcția de eficiență fiind:

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \sum_{i=1}^{n} t_{ij} = maxim, \text{ sau:}$$

$$\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot \sum_{i=1}^{n} (tb_{ij} + ta_{ij}) = maxim \qquad (15)$$

— În afara acestor notații în text mai sînt următoarele: x — volumul fizic de produse ce trebuie stabilit — necunoscute ale problemei de optimizare; $j = 1, 2, 3,\ldots n$ — numărul de produse fabricate în cadrul sistemului de producție considerat.

Pentru exemplificarea aplicării tehnicii de optimizare a balanței de capacități cu ajutorul programării liniare, se consideră cazul simplificat al unei unități de producție chimică în care se fabrică coloranți în sortimente diverse, în cadrul unor procese cu faze și utilaje diferențiate. În tabela 5 sînt prezentate datele evidenței de producție privind durata procesului tehnologic în fiecare fază și pentru fiecare produs.

Capacitatea de producție disponibilă se stabilește ținînd seama de elementele de calcul prezentate în tabela 6.

Condițiile restrictive ale problemei de optimizare se formulează pe baza relațiilor (14), cu ajutorul următoarelor inecuații:

— pentru faza I a procesului tehnologic și utilajele de bază folosite $0{,}14x_1 + 0{,}21x_2 + 0{,}15x_3 + 0{,}17x_4 + 0{,}18x_5 + 0{,}24x_6 \leqslant 4$ utilaje. 330 de zile. 24 de ore;

— pentru faza a II-a a procesului și utilajele de bază folosite:

$$0{,}31x_1 + 0{,}24x_2 + 0{,}34x_3 + 0{,}40x_4 + 0{,}26x_5 + 0{,}32x_6 \leqslant 6 \text{ utilaje. 330 de zile. 24 de ore;}$$

. . . . . .

— pentru faza a VI-a a procesului și utilajele de bază folosite:

$$0{,}45x_1 + 0{,}43x_2 + 0{,}37x_3 + 0{,}45x_4 + 0{,}40x_5 + 0{,}41x_6 \leqslant 8 \text{ utilaje. 330 de zile. 24 de ore.}$$

Condițiile de nenegativitate în problemă sînt: $x_1,\ldots x_6 \geqslant 0$.

Funcția de eficiență se scrie pe baza relației (15) sub forma:

$$F = 1{,}54x_1 + 1{,}73x_2 + 1{,}79x_3 + 1{,}95x_4 + 1{,}58x_5 + 1{,}61x_6 = maxim.$$

Aplicînd tehnica programării liniare în calculele de optimizare și urmărind rezolvarea problemei prin

Tabela 5

Sortimente	Durata procesului în diferite faze și utilaje tehnologice						
	faza 1	faza 2	faza 3	faza 4	faza 5	faza 6	total (ore/kg)
A	0,14	0,31	0,17	0,25	0,22	0,45	1,54
B	0,21	0,24	0,33	0,17	0,35	0,43	1,73
C	0,15	0,34	0,25	0,32	0,36	0,37	1,79
D	0,17	0,40	0,30	0,31	0,35	0,45	1,98
E	0,18	0,26	0,22	0,25	0,27	0,40	1,58
F	0,24	0,32	0,15	0,17	0,32	0,41	1,61

Tabela 6

Fazele procesului tehnologic	faza 1	faza 2	faza 3	faza 4	faza 5	faza 6
Nr. utilaje de bază	4	6	4	4	6	8
Fondul de timp maxim disponibil	Utilajul de bază lucrează: 330 zile/an în 3 schimburi/zi a cîte 8 ore/schimb					
Capacitatea anuală disponibilă (utilaj. ore)	31 680	47 520	31 680	31 680	47 520	68 360

Tabela 7

Faze tehnologice ale fabricației	Capacitatea de producție calculată (utilaj. ore)	Capacitatea necesară sortimentului optimizat (utilaj. ore) pe produse:						Capacitate rezervă
		A	B	C	D	E	total	
I	4.330.24=31680	1 410	4 120	4 320	3 550	17 850	31 250	430
II	6.330.24=47520	3 020	4 710	10 280	4 980	23 800	46 790	730
III	4.330.24=31680	1 715	6 470	7 700	4 220	11 150	31 255	425
IV	4.330.24=31680	2 520	3 330	7 970	4 780	12 650	31 250	430
V	6.330.24=47520	2 218	6 870	8 990	5 170	23 800	47 048	472
VI	8.330.24=68360	4 530	8 430	11 560	7 670	30 460	63 050	310

Tabela 8

Secții productive	Capacitate instalată	Amoniac	Amoniac sol.	Acid azotic	Azotat de amoniu tehnic	Azotat de amoniu îngrășământ
Secții de bază:						
— amoniac	220 000 t	+72 600	10 400	60 000	11 000	66 000
— amoniac soluție	20 000 t	0	+20 000	0	0	0
— acid azotic	500 000 t	0	0	—12 000	32 000	480 000
— azotat de amoniu tehnic	20 000 t	0	0	0	+20 000	0
— azotat de amoniu îngrășământ	300 000 t	0	0	0	0	+300 000
Secții auxiliare:						
— energie electrică	86 400 MWh	36 540	8 000	30 000	500	10 500
— energie termică	1 700 000 Gcal	82 000	0	400 000	560 000	870 000

elaborarea unor iterații succesive (4) se obțin următoarele rezultate: x_1 = (sortim. A) = 10090 kg; x_2 = (sortim. B) = 19610 kg; x_3 = (sortim. C) = 0; x_4 = (sortim. D) = 25720 kg; x_5 = (sortim. E) = 19199 kg; x_6 = (sortim. F) = 72490 kg. Prin programarea și realizarea în fabricație a volumului fizic stabilit prin calcul, se poate obține o eficiență maximă în folosirea capacităților de producție în subsistem. În acest sens rezultatele aplicării tehnicii de calcul pot fi verificate cu ajutorul balanței de capacități din tabela 7.

Așa cum se observă, capacitatea de producție disponibilă în subsistem este folosită cu o deosebită eficiență (în medie 99%); capacitatea nefolosită reprezintă pentru fiecare fază între 310 și 730 utilaj. ore (0,49 ..1,38% din capacitatea calculată).

Tehnica de optimizare axată pe folosirea programării liniare se poate aplica și în *balanțele de legături tehnico-productive;* ținînd seama de elementele de bază evidențiate și folosind notațiile aplicate, condițiile restrictive se pot exprima prin următoarele relații:

$$\sum_{j=1}^{n} a_{ij} \cdot X_j + Y_i \leqslant C_i \text{ sau } \sum_{j=1}^{n} A_{ij} \cdot Y_i \leqslant C_i \qquad (16)$$

Funcția de eficiență folosită este:

$$F = \sum_{j=1}^{n} c_j \cdot Y_j = optim \qquad (17)$$

(c_i — constituind coeficienții funcției obiectiv, exprimată avînd în vedere fie nivelul minim al cheltuielilor de producție, fie beneficiul total maxim etc.).

Optimizarea activității complexe de fabricație pornind de la elemente de calcul matricial, pe baza relațiilor (16) și (17) și cu ajutorul programării liniare, oferă posibilitatea elaborării variantelor de plan de producție și, pe această bază, a alegerii variantei optime, în cadrul marilor întreprinderi, grup sau centrală. Tehnicile de optimizare utilizate, precum și criteriul adoptat (unic sau multiplu) în optimizarea determinărilor de plan și analiză corespund cerințelor conducerii interne a activității economice desfășurate în sistemele de producție, cerințelor obținerii eficienței maxime în folosirea capacităților existente și a altor resurse materiale. În acest sens, pentru un combinat de produse anorganice, aspectele generale de structurare și analiză a balanței de conexiuni cu ajutorul elementelor abordate în exemplele de mai sus sînt prezentate în tabela 8.

Bibliografie

1. Starr, M. K. Conducerea producției. Sisteme și sinteze. Ed. tehnică, 1970.
2. Kraft, W. Balanța capacităților de producție. Revista de statistică nr. 4, 1969, p. 52.
3. Grigoriu, H. ș.a. Modelul matematic al planului unei întreprinderi chimice. Revista de Chimie nr. 5, 1966, p. 298.
4. Mihoc, Gh. ș.a. Bazele matematice ale programării liniare. Ed. științifică, 1965.

D. Dobrinescu

MĂRIMEA ŞI FRECVENŢA PICĂTURILOR ÎN SISTEME DE CONTACTARE GAZ-LICHID

Articolul prezintă rezultatele unei cercetări experimentale privind diametrul echivalent al picăturilor formate şi frecvenţa formării picăturilor, în domeniul de formare individuală şi uniformă a acestora, la introducerea unor lichide prin duze de oţel într-o coloană cu aer. Asemenea procese de contactare a unor lichide dispersate în picături relativ mari (pentru a nu fi antrenate), cu o fază gazoasă continuă, sînt utilizate în tehnologia chimică, în scopul realizării unui transfer de masă sau al unui transfer de căldură.

1. Determinări experimentale

Experienţele au fost efectuate cu o aparatură simplă de laborator, compusă dintr-o biuretă gradată de 100 cm³, prevăzută la partea inferioară cu robinetul pentru reglarea debitului de lichid scurs şi cu duza pentru realizarea picăturilor, picăturile formate căzînd liber într-o coloană de sticlă cu diametrul de 60 mm, deschisă în atmosferă la partea superioară şi prevăzută la partea inferioară cu un robinet pentru scurgerea lichidului acumulat.

Duzele au constat din tuburi de oţel carbon cu diametrul interior de 2, 3 şi 4 mm, tăiate perpendicular pe axă (cu duze de diametru mare nu se poate realiza satisfăcător dispersarea în picături). S-a lucrat permanent cu formare individuală şi uniformă a picăturilor, la buza duzei, deci cu viteze relativ mici ale lichidului în duză. La viteze medii lichidul iese din duză sub formă de jet, care apoi se sparge neuniform în picături, iar la viteze relativ mari (realizate prin diferenţe de presiune mai mari) lichidul se pulverizează în picături fine la ieşirea din duză. Au fost dispersate în picături trei lichide (cetan, toluen şi apă), la temperatura ambiantă de 21°C. Proprietăţile fizice caracteristice ale acestor lichide sînt redate în tabela 1 [6, 8].

Prin determinările experimentale efectuate s-a urmărit cunoaşterea variaţiei diametrului echivalent al picăturilor formate (diametrul sferei de volum egal cu volumul picăturii, picătura formată nefiind perfect sferică), în funcţie de diametrul orificiului de injecţie, viteza lichidului în duză şi proprietăţile fizice ale fazelor contactate. În acest scop, cu cele trei lichide şi cele trei duze, variindu-se viteza de curgere prin duză, s-au determinat concomitent numărul picăturilor formate şi timpul corespunzător pentru scurgerea din biuretă a 10 cm³ lichid. Au fost efectuate în total 90 de experienţe, pentru fiecare duză şi fiecare lichid la cîte zece valori ale vitezei de curgere prin duză, în domeniul formării individuale şi uniforme a picăturilor la buza duzei. Pe baza măsurătorilor efectuate, s-au calculat diametrele echivalente ale picăturilor şi vitezele de curgere ale lichidelor prin duze. În figurile 1, 2 şi 3, conform datelor experimentale obţinute, sînt redate variaţiile diametrului echivalent al picăturii, în funcţie de viteza lichidului în duză, pentru cele trei diametre de duză şi cele trei lichide utilizate. Printre punctele corespunzătoare grupurilor de experienţe s-au trasat cu aproximaţie nişte drepte medii, numai în scopul vizualizării mai bune a variaţiilor existente. Se constată că diametrul picăturii creşte o dată cu creşterea diametrului duzei şi cu creşterea vitezei de curgere a lichidului prin duză. Pentru valori constante ale lui d_0 şi w_0, diametrul

Tabela 1

PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE FLUIDELOR UTILIZATE

Fluidul	ρ g/cm³	$10^2 \cdot \mu$ g/cm s	σ g/s²
Cetan	0,7727	3,381	27,56
Toluen	0,866	0,5796	28,48
Apă	0,998	0,981	72,43
Aer	0,0012	0,01814	0

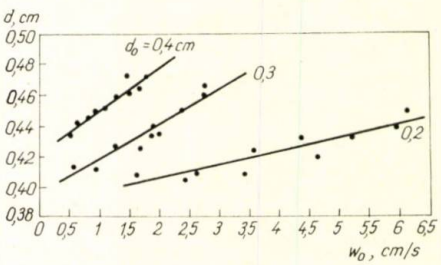


Fig. 1. Variaţia diametrului echivalent al picăturilor, cu viteza prin duză şi diametrul duzei, în cazul cetanului.

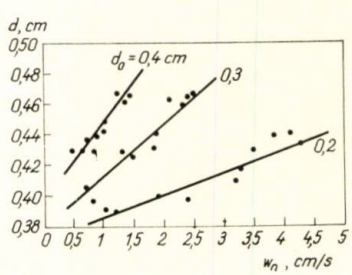


Fig. 2. Variaţia diametrului echivalent al picăturilor, cu viteza prin duză şi diametrul duzei, în cazul toluenului.

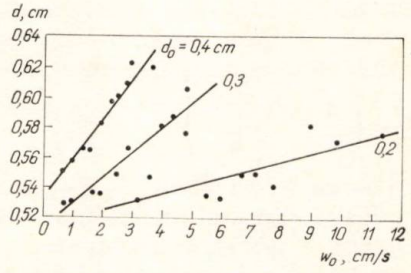


Fig. 3. Variația diametrului echivalent al picăturilor, cu viteza prin duză și diametrul duzei, în cazul apei.

picăturii crește o dată cu creșterea tensiunii superficiale a lichidului. Cum s-a lucrat cu viteze w_0 pînă în apropierea vitezei de apariție a jetului, se poate observa că viteza de jet este mai mare în cazul apei decît în cazul hidrocarburilor.

Și în cazul formării picăturilor în sisteme gaz-lichid sînt valabile unele constatări anterioare [2], și anume că formarea picăturilor nu este influențată sensibil de lungimea duzei, de raportul dintre diametrul interior și diametrul exterior al duzei (dispersarea lichidului se poate face asemănător și prin plăci prevăzute cu orificii simple), de realizarea dispersării prin mai multe duze în paralel (între axele duzelor alăturate existînd o distanță cel puțin egală cu diametrul picăturii), de prezența peretelui coloanei de contactare (diametrul coloanei fiind relativ mare în raport cu diametrul picăturii; picăturile se formează asemănător și în cazul eliminării coloanei) și de circularea prin coloană a fazei continue cu o viteză relativ mică (în cazul transferului de masă sau căldură, faza continuă se circulă obișnuit în contracurent).

2. Corelarea datelor experimentale

În cele ce urmează se prezintă stabilirea, pe baza datelor experimentale obținute, a unei relații criteriale rezultată după diverse încercări, relație care corelează satisfăcător diametrul picăturilor formate cu diametrul duzei, viteza lichidului în duză și unele proprietăți fizice caracteristice ale fluidelor contactate. În afara tensiunii superficiale a lichidului dispersat, a cărui influență asupra diametrului picăturii a fost enunțată anterior, se mai utilizează în stabilirea relației și greutatea specifică a lichidului ($g \cdot \rho_d$) și viscozitatea dinamică a fazei continue μ_c (în aceste experiențe ea a fost constantă). Influența acestor două proprietăți fizice asupra diametrului picăturilor este cunoscută din cercetările anterioare privind formarea picăturilor în sisteme lichid-lichid [4, 7]. Diametrul picăturilor scade o dată cu creșterea diferenței dintre greutățile specifice ale fazelor contactate (la sistemele gaz-lichid analizate $\Delta\rho$ este practic egal cu ρ_d), pentru că o valoare mai mare a lui $g \cdot \Delta\rho$ duce la o rupere mai rapidă a picăturilor. Această influență a diferenței greutăților specifice nu poate fi constatată din figurile anterioare, pentru că σ_d nu este constant. Diametrul picăturilor crește o dată cu creșterea viscozității fazei continue, acest lucru însemnînd o întîrziere a ruperii picăturii, la o creștere a viscozității mediului. Influențe asemănătoare ale lui $g \cdot \Delta\rho$ și μ_c se constată și la formarea bulelor în sisteme gaz-lichid [1, 5].

Avîndu-se în vedere observațiile făcute, se poate scrie următoarea funcție generală:

$$d = f(d_0,\ w_0,\ \sigma_d,\ g \cdot \rho_d,\ \mu_c)$$

Conform teoriei similitudinii, acești șase parametri pot fi grupați în trei criterii de similitudine. Prin analiză dimensională se ajunge ușor la următoarea relație criterială:

$$\frac{d}{d_0} = C \left(\frac{\sigma_d}{d_0^2 \cdot g \cdot \rho_d} \right)^p \cdot \left(\frac{w_0 \cdot \mu_c}{\sigma_d} \right)^r$$

în care se constată prezența criteriului Weber:

$$We = \frac{\sigma_d}{d_0^2 \cdot g \cdot \rho_d}$$

(una din cele trei forme existente în literatură [9]).

Valorile criteriilor sînt cuprinse în următoarele domenii:

$$d/d_0 = 1{,}072—2{,}905;\ We = 0{,}209—1{,}85 \text{ și } w_0\,\mu_c/\sigma_d = (1{,}5—40{,}35) \cdot 10^{-6}.$$

Pentru stabilirea valorii exponentului r, s-au figurat într-o diagramă:

$$\lg \frac{d}{d_0} = f\left(\lg \frac{w_0 \mu_c}{\sigma_d} \right)$$

toate punctele corespunzătoare datelor experimentale și s-au trasat nouă drepte medii, pentru We = ct. Calculîndu-se panta medie a acestor drepte, s-a obținut valoarea $r = 0{,}0782$.

Valoarea constantei C și cea a exponentului p s-au obținut cu ajutorul diagramei dublu logaritmice din figura 4, construită cu datele experimentale obținute. Pentru We = ct și d_0 = ct, cele 10 puncte experimentale, corespunzătoare diverselor valori w_0, sînt foarte apropiate, încît în figura 4 nu s-au figurat decît punctele extreme (cele 10 puncte nu se plasează în ordinea variației vitezei w_0). Dreapta din figura 4 a fost astfel trasată încît ecuația corespunzătoare să dea, în raport cu datele experimentale, o eroare cît mai mică. Scriindu-se ecuația acestei drepte, se obține forma concretă a relației criteriale anterioare:

$$\frac{d}{d_0} = 5{,}13 \cdot \left(\frac{\sigma_d}{d_0^2 \cdot g \rho_d} \right)^{0{,}384} \cdot \left(\frac{w_0 \cdot \mu_c}{\sigma_d} \right)^{0{,}0782} \qquad (1)$$

Această relație stabilită poate fi considerată satisfăcătoare, ea dînd în raport cu datele experimentale, erori sub 6%.

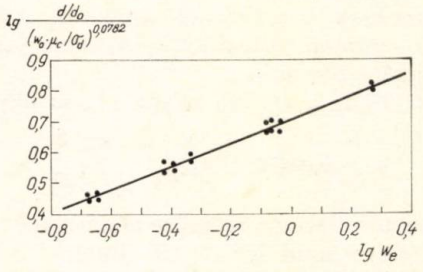


Fig. 4. Corelarea diametrului echivalent al picăturilor, cu viteza prin duză, diametrul duzei și unele proprietăți fizice ale fluidelor contactate.

Scriindu-se relaţia (1) sub forma:

$$d = 5{,}13 \cdot \frac{d_0^{0{,}232} \cdot w_0^{0{,}0782} \cdot \mu_c^{0{,}0782} \cdot \sigma_d^{0{,}3058}}{(g\rho_d)^{0{,}384}} \qquad (2)$$

se constată, aşa cum era de aşteptat, că diametrul picăturilor creşte o dată cu creşterea lui d_0, w_0, μ_c şi σ_d şi o dată cu scăderea lui $g\rho_d$.

Este interesant faptul că relaţia stabilită are aceeaşi formă (diferă valorile constantei şi ale exponenţilor) cu relaţia corespunzătoare formării picăturilor de fracţiuni petroliere în apă [2].

3. Utilitatea relaţiei stabilite

Relaţia (1) poate fi utilizată pentru calcularea diametrului picăturilor formate şi, deci, pentru dimensionarea unor dispozitive de dispersare a lichidelor în picături relativ mari, într-un gaz, în scopul realizării unor procese de transfer de masă sau căldură. Cunoscîndu-se proprietăţile fizice ale fazelor contactate şi admiţîndu-se d_0 şi w_0 (acesta corespunzător domeniului de formare individuală şi uniformă a picăturilor), se calculează numărul duzelor necesare (pentru un debit de lichid dat), diametrul picăturilor formate (necesar în relaţiile de transfer) etc.

Frecvenţa formării picăturilor poate fi calculată, cu relaţia:

$$n = \frac{1{,}5 \cdot d_0^2 \cdot w_0}{d^3} \qquad (3)$$

rezultată din egalitatea dintre debitul de lichid care curge prin duză şi debitul corespunzător picăturilor formate.

Înlocuind în această relaţie pe d, conform relaţiei stabilite anterior (1), se obţine următoarea relaţie criterială, care permite calcularea frecvenţei de formare a picăturilor, fără a fi necesară valoarea diametrului picăturilor formate:

$$\frac{n \cdot d_0}{w_0} = 0{,}0111 \left(\frac{d_0^2 \cdot g\rho_d}{\sigma_d}\right)^{1{,}152} \cdot \left(\frac{\sigma_d}{w_0 \cdot \mu_c}\right)^{0{,}2346} \qquad (4)$$

Explicitîndu-se n în funcţie de ceilalţi parametri, rezultă expresia:

$$n = 0{,}0111 \cdot \frac{d_0^{1{,}304} \cdot w_0^{0{,}7654} \cdot (g \cdot \rho_d)^{1{,}152}}{\sigma_d^{0{,}9174} \cdot \mu_c^{0{,}2346}} \qquad (5)$$

şi se constată că frecvenţa formării picăturilor creşte o dată cu creşterea lui d_0, w_0 şi $g \cdot \rho_d$ şi cu scăderea lui σ_d şi μ_c. În experienţele efectuate n a avut valori cuprinse în domeniul 0,5—4,3 pic./s.

Cu aparatura simplă utilizată în cadrul acestei lucrări şi cu ajutorul relaţiei (2) stabilite anterior, se pot determina experimental (metoda stalagmometrică) şi tensiunile superficiale absolute sau relative ale lichidelor obişnuite.

Explicitîndu-se σ_d din relaţia (2), se obţine:

$$\sigma_d = 0{,}00478 \cdot \frac{d^{3{,}27} \cdot (g \cdot \rho_d)^{1{,}255}}{d_0^{0{,}76} \cdot (w_0\mu_c)^{0{,}256}} \qquad (6)$$

Cu ajutorul acestei relaţii se poate stabili tensiunea superficială a unui lichid, cu condiţia determinării prealabile, prin metoda simplă utilizată în această lucrare, a diametrului picăturilor formate şi a vitezei corespunzătoare a lichidului în duză, fiind suficientă o singură determinare experimentală.

Scriindu-se relaţia (6) pentru un lichid oarecare şi pentru un lichid de referinţă (indice prim) şi raportîndu-se una la cealaltă, membru cu membru, se obţine, pentru valori egale d_0 şi μ_c, următoarea relaţie:

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_{d'}} = \left(\frac{d}{d'}\right)^{3{,}27} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho'_d}\right)^{1{,}255} \cdot \left(\frac{w'_0}{w_0}\right)^{0{,}256} \qquad (7)$$

Aceasta poate fi modificată în funcţie de determinările iniţiale: numărul de picături formate şi timpul de scurgere, pentru un acelaşi volum de lichid (de exemplu 10 cm³), deschiderea robinetului putînd fi diferită în cazul celor două lichide, spre deosebire de stalagmometrul clasic, la care capilarul determină frecvenţele de formare a picăturilor (practic se fixează deschiderea robinetului astfel încît să se obţină frecvenţe de ordinul 1—2 pic./s).

Pentru condiţiile discutate, sînt satisfăcute relaţiile:

$$\frac{w'_0}{w_0} = \frac{\tau}{\tau'} \quad \text{şi} \quad \frac{d}{d'} = \left(\frac{N'}{N}\right)^{1/3}$$

Prin înlocuirile corespunzătoare, relaţia (7) ia următoarea formă:

$$\frac{\sigma_d}{\sigma'_d} = \left(\frac{N'}{N}\right)^{1{,}09} \cdot \left(\frac{\tau}{\tau'}\right)^{0{,}256} \cdot \left(\frac{\rho_d}{\rho_{d'}}\right)^{1{,}255} \qquad (8)$$

Cu ajutorul acestei relaţii, efectuîndu-se în prealabil o determinare cu lichidul de analizat şi o determinare cu un lichid de referinţă cu tensiunea superficială cunoscută, se poate stabili valoarea tensiunii superficiale a lichidului de analizat. Relaţia (8) este, desigur, mai exactă decît relaţia stalagmometrică clasică [3]:

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_{d'}} = \frac{N'}{N} \cdot \frac{\rho_d}{\rho_{d'}}$$

S-a constatat astfel că relaţia stabilită iniţial în cadrul acestei lucrări, pentru calcularea diametrului picăturilor, poate fi utilă şi la determinarea experimentală a tensiunii superficiale a lichidelor.

Notaţii folosite

- d — diametrul echivalent al picăturii, cm;
- d_0 — diametrul orificiului de injecţie, cm;
- g — acceleraţia gravitaţională, cm/s²;
- n — frecvenţa formării picăturilor, s⁻¹;
- N — numărul picăturilor (pentru un volum dat de lichid);
- w_0 — viteza în orificiul de injecţie, cm/s;
- W_e — criteriul Weber ($\sigma_d/d_0^2 \cdot g \cdot \rho_d$);
- μ_c — viscozitatea fazei continue, g/cm·s;
- ρ_d — densitatea fazei disperse, g/cm³;
- σ_d — tensiunea superficială a fazei disperse, g/s²;
- τ — timpul de scurgere (pentru un volum dat de lichid), s.

Bibliografie

1. Davidson, J. F. şi Schneler, B. O.G. Trans. Inst. Chem. Eng., **38**, 1960, p. 144.
2. Dobrinescu, D. Răcirea produselor petroliere lichide prin contact direct cu apa (teză de doctorat); I.P.G.G., Bucureşti, 1971.
3. Dorabialska, A. ş.a. Lucrări practice de chimie fizică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1958.
4. Hayworth, C. B. şi Treybal, R. E. Ind. Eng. Chem., **42**, nr. 6, 1950, p. 1 174.
5. Jackson, R. Chem. Eng., nr. **178**, 1964, p. CE — 107.
6. Neniţescu, C. D. şi Ioan, V. Tabele fizico-chimice şi tehnice — Manualul inginerului chimist, II Ed. tehnică, Bucureşti, 1952.
7. Scheele, G. F. şi Meister, B. J. AIChE J. **14**, nr. 1, 1968, p. 9.
8. Vargaftik, N. B. Spravocinik po teplofiziceskim svoistvam gazov i jidkostei; GIFML, Moscova, 1963.
9. Romankov, P. G. şi Medvedev, A. A. Jurn. Prikl. Him., **32**, nr. 12, 1959, p. 2 632.

◇ ◇ ◇ ◇

Gheorghiţa I. Jinescu şi Oct. Floarea

Intensificarea operaţiilor de transfer prin utilizarea vibraţiilor. I. SISTEME DISPERSE SOLIDE

Performanţele remarcabile obţinute în intensificarea unor procese chimice se datoresc, în primul rînd, aplicării în practică a rezultatelor cercetării ştiinţifice, privind îmbunătăţirea condiţiilor hidrodinamice în care se realizează aceste procese.

În acest sens, un interes deosebit — manifestat prin numărul mare de lucrări publicate — a fost acordat, în ultimul timp, activităţii de cercetare referitoare la utilizarea vibraţiilor pentru intensificarea operaţiilor de transfer de moment, de masă şi de energie.

Utilizarea vibraţiilor în scopul intensificării proceselor de transfer în sistemele lichid-lichid, lichid-gaz şi solid-fluid este întîlnită sub două aspecte:

— vibrarea aparatului în care se află sistemul considerat [1—11] sau a unor părţi din aparat [12—15];

— vibrarea, în sistemele solid-fluid, a particulelor solide, fie prin vibrarea plăcilor de susţinere a stratului [16—18], fie prin vibrarea dispozitivelor de agitare introduse în strat [19].

Pentru discuţia ulterioară este necesară definirea mărimilor care caracterizează un sistem de mişcare vibrat. Sistemul particulă solidă vibrată sau sistemul fluid—fluid vibrat reprezintă, din punct de vedere mecanic, un sistem oscilant cu un singur grad de libertate; vibraţia este forţată şi armonică, mişcarea sistemului fiind răspunsul la o excitaţie continuă, a cărei mărime variază sinusoidal în timp. Sistemul vibrat reprezintă, din punctul de vedere al mişcării executate, un oscilator liniar. Mărimile care caracterizează mişcarea vibratorie sînt: amplitudinea mişcării, a, (reprezintă jumătate din distanţa dintre punctele extreme atinse de un punct material vibrat în timpul unei perioade a mişcării), frecvenţa oscilaţiei, ν, şi direcţia de deplasare a sistemului faţă de axa aparatului.

Uneori, pentru caracterizarea intensităţii mişcării vibratorii se folosesc, în locul variabilelor singulare a sau ν, expresii care cuprind ambele variabile. Astfel de expresii utilizate în literatură sînt: acceleraţia mişcării vibratorii, $a\omega^2$, cu dimensiunile unei acceleraţii (LT^{-2}), indicată, în special, în cazul vibrării sistemelor solid—fluid ; intensitatea de vibrare, cu dimensiunile unei viteze (LT^{-1}) ; criteriul de pulsare, (vibrare) $R_a = \dfrac{a\nu^2}{g}$ sau $R_a = a\omega^2/g$, adimensional; gradul de ondulare $2\pi a\nu/u$, adimensional, în care u este viteza mediului neoscilant. De menţionat că, în unele cazuri, utilizarea acestor expresii este echivalentă.

1. Comportarea dinamică a straturilor de particule solide vibrate

Utilizarea cu bune rezultate a vibraţiilor în diverse procese în industria chimică, de exemplu: uscarea prafului de zahăr pe suprafeţe vibrate [5], calcinarea bicarbonatului de sodiu tehnic [6], uscarea materialelor umede granulare [12], a favorizat cercetarea comportării straturilor fixe de particule solide în condiţii vibrate.

Mitkeevici [6] şi Cilenov şi Mihailov [7], urmărind caracterul mişcării particulelor solide în aparate vibrate, Bretsnajder şi colab. [16, 17], lucrînd cu coloane în care placa de susţinere a particulelor solide era supusă unei mişcări vibratorii, stabilesc că vibraţia verticală are o influenţă substanţială asupra stării dinamice a unui strat iniţial fix de particule solide, apropiind-o de starea unui strat fluidizat.

Asupra factorilor şi a modului cum aceştia influenţează realizarea stării dinamice, indicaţiile din literatură mai veche nu sînt întotdeauna concordante. Astfel, Bachman [20, 21] notează independenţa mişcării particulelor solide de diametrul acestora şi de înălţimea stratului, în timp ce, din măsurători de presiune în spaţiul dintre planul vibrator şi stratul de particule solide, realizate de Krall [22] se deduce micşorarea distanţei de desprindere a particulelor solide de planul vibrator, în comparaţie cu valorile calculate conform legilor de cădere a unei particule în vid. În studii mai recente [6, 7, 17, 23], se arată că această comportare dinamică este determinată de: intensi-

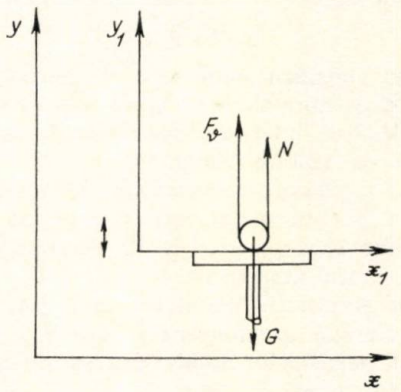


Fig. 1. Forţele care acţionează asupra unui punct material în sistemul vibrat.

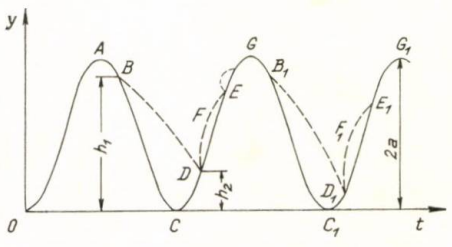


Fig. 2. Cinematica mişcării:
— pentru suprafaţa vibrată; --- pentru particula solidă (tipul I de mişcare).

tatea vibraţiei şi de caracteristicile fizice ale particulelor solide: dimensiunile particulelor, d_p, compoziţia granulometrică, densitatea, ρ_p, a particulelor şi forma lor, exprimată prin factorul de formă, ψ.

Valorile minime ale caracteristicilor de vibrare a suprafeţei, la care are loc desprinderea particulelor solide de suprafaţa vibrată (suportul stratului în stare de repaos), au fost determinate de C i l e n o v şi M i h a i l o v [24]. Acceleraţia mişcării suprafeţei vibrate, raportată la un sistem de coordonate fix (fig. 1), este:

$$\ddot{y} = -a\omega^2 \sin \omega t \qquad (1)$$

Considerînd forţele care acţionează asupra unei particule solide în acest sistem, relaţia diferenţială a mişcării unei particule de masă m, într-un sistem de coordonate Ox_1y_1, raportat la suprafaţa vibratorie şi la direcţia de vibrare, este:

$$m\ddot{y}_1 = -mg - ma\omega^2 \sin \omega t + N \qquad (2)$$

Dacă particula se află pe suprafaţa vibratoare, nedesprinzîndu-se de ea, atunci acceleraţia referitoare la suprafaţă este nulă, $\ddot{y}_1 = O$. Relaţia (2) devine:

$$N = mg + ma\omega^2 \sin \omega t \qquad (3)$$

Desprinderea particulelor de suprafaţă are loc cînd reacţiunea normală N devine egală cu zero; în acest caz:

$$a\omega^2 = -g/\sin \omega t \qquad (4)$$

Acceleraţia minimă a suprafeţei vibrate, la care are loc desprinderea particulei solide, va fi la $\sin \omega t = \pm 1$, deci pentru valorile-limită ale unghiului de fază $\varphi = \omega t$, 90° şi 270°, cînd valoarea acceleraţiei vibratorii devine egală cu acceleraţia gravitaţională:

$$a\omega^2 = \pm g \qquad (5)$$

Cinetica mişcării unui strat de particule solide, susţinut de o suprafaţă vibrată cu mişcări alternative sinusoidale, este diferită [23] în funcţie de valoarea criteriului de vibrare $a\omega^2/g$.

Pentru acceleraţii vibratorii mai mici sau egale cu acceleraţia gravitaţională, $a\omega^2 \leqslant g$ ($R_a < 1$), particulele solide se deplasează o dată cu suprafaţa de susţinere, stratul fiind fix.

Pentru acceleraţii vibratorii cu puţin mai mari decît acceleraţia gravitaţională, $a\omega^2 > g$ ($R_a > 1$), deplasarea particulelor solide şi a suprafeţei vibrate în timp este redată în figura 2 (tipul I de mişcare: particula solidă însoţeşte parţial suprafaţa vibrată). Particulele solide se ridică iniţial o dată cu suprafaţa, iar la întoarcere în punctul B, la înălţimea h_1, viteza suprafeţei vibrate devenind mai mare decît viteza de cădere a particulelor solide în cîmp gravitaţional, acestea se desprind şi cad pînă la o înălţime h_2 (punctul D) unde are loc impactul cu suprafaţa, care urcă pe traseul CE. În funcţie de cantitatea de mişcare primită din impactul cu suprafaţa, particulele parcurg un traseu mai mare (DFE) sau mai mic ($D_1F_1E_1$) pentru un interval scurt de timp, Δt, după care cad pe suprafaţa vibrată şi repetă mişcarea, sau se deplasează împreună cu ea pînă în G. Urmează o nouă desprindere în D_1, şi mişcarea continuă după aceeaşi schemă. Această stare intermediară nu prezintă interes practic. Ea este denumită stare *vibropseudofluidă* [7, 23].

La mărirea în continuare a acceleraţiei vibratorii a suprafeţei, deplasarea particulelor solide în timp, în raport cu suprafaţa vibrată, este redată în figura 3 (tipul II de mişcare: particula solidă nu însoţeşte suprafaţa vibrată). Particulele solide se vor ridica în momentul iniţial cu suprafaţa vibrată (traseul ABC). După desprinderea lor în punctul C se vor deplasa pe traiectoria CE, în timp ce suprafaţa execută mişcarea armonică redată de traseul CDE. În punctul F materialul este ciocnit de suprafaţa vibrată şi datorită impulsului primit se ridică pe traiectoria EF_1 şi cade apoi pe traseul F_1I, sub acţiunea gravitaţiei; în punctul I ciocnirea se repetă ş.a. În această situaţie rezultă că particulele solide au o mişcare continuă şi, ca urmare, stratul are proprietăţi asemănătoare cu stratul fluidizat, deaorece practic materialul solid nu se mai deplasează niciun moment împreună cu suprafaţa vibrată. O pulsare uniformă a stratului se obţine atunci cînd înălţimea de ridicare, h_u, a particulelor este egală cu înălţimea lor de cădere, h_c, conform schemei din figura 3.

Această stare a fost experimentată şi a fost denumită *stare vibrofluidizată* de C i l e n o v şi M i h a i l o v [7], dar fără o justificare cinematică.

Starea vibrofluidizată se poate obţine fie numai prin acţiunea vibraţiilor verticale într-un fluid staţionar [7, 9, 11], fie în prezenţa curgerii forţate a fluidului la viteze mai mici decît viteza minimă de fluidizare, u_m, în condiţii nevibrate [23, 25, 26].

În utilizarea vibraţiilor verticale simultan cu curgerea forţată a gazului de fluidizare, mişcarea particulelor solide se modifică în funcţie de raportul forţelor exercitate de gaz, respectiv de vibrare, asupra stratului. Prezenţa gazului face posibil ca mişcarea particulelor solide să se petreacă conform tipului *II*

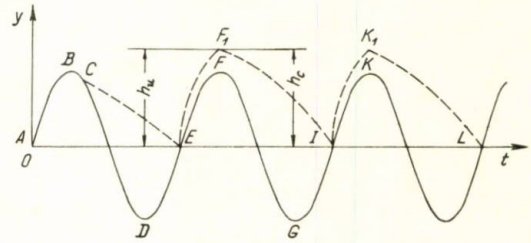


Fig. 3. Cinematica mişcării:
--- pentru suprafaţa vibrată; — pentru particula solidă (tipul II de mişcare).

(figura 3) la accelerații vibratorii ale suprafeței mai mici, și chiar la accelerații vibratorii care, singure, provoacă deplasarea particulelor conform tipului *I* (fig. 2). Astfel, C i l e n o v și M i h a i l o v [7, 10, 14] obțin stări vibrofluidizate pentru straturi de nisip de cuarț ($d_p \in$ 0,165—0,355 mm), la rapoarte $a\omega^2/g$ de ordinul 20, în timp ce în prezența curgerii forțate a unui gaz se pot realiza stări fluidizate la rapoarte $1,5 < a\omega^2/g < 9,81$ și la viteze ale gazului mai mici decît viteza minimă de fluidizare în strat nevibrat [23, 25, 26]. Stratul de particule vibrate, prin care circulă un debit de fluid mai mare decît debitul minim de fluidizare în condiții nevibrate, este denumit *strat fluidizat vibrat* [23]. Proprietățile straturilor de particule vibrate, prin care circulă fluide în convecție forțată, au fost tratate pe larg în lucrările [23, 25, 29]; în continuare ne vom referi la proprietățile straturilor supuse numai acțiunii vibrațiilor.

Stratul vibropseudofluid se caracterizează prin valori mici ale porozității stratului — datorită unei rearanjări a particulelor solide prin starea dinamică imprimată acestora de către vibrații — și prin valori mai mari ale căderii de presiune în strat, în comparație cu stratul nevibrat (căderea de presiune în strat a fost determinată prin trecerea prin strat a unui gaz la viteze foarte mici).

Interesantă din punct de vedere practic este starea vibrofluidizată, care se caracterizează prin:

— desprinderea periodică a suprafeței vibratoare de stratul granular, ceea ce permite o distribuție uniformă a fluidului în secțiunea aparatului;

— distrugerea aglomeratelor de particule solide și individualizarea particulelor;

— agitația intensă și amestecarea particulelor solide.

Observațiile vizuale asupra unui strat de particule solide supus vibrațiilor, în vid, indică o mișcare intensă a particulelor solide, cu oscilații verticale de amplitudine diferită, ceea ce conduce la amestecarea acestora, prin pătrunderea treptată a materialului dintr-un nivel în altul. În aceleași condiții de vibrare și păstrînd caracteristicile stratului, însă în prezența unui gaz, mișcarea particulelor este mult mai intensă, și cuprinde întreg volumul de material. Mitkeevici [6] notează și apariția unor curenți de circulație în volumul stratului, cu introducerea unei oblicizări a stratului, determinată de asimetria de mișcare a planului vibrant. La înălțimea de rezonanță stratul devine orizontal, indiferent de așezarea aparatului și de neuniformitatea amplitudinii vibrației în diferite puncte ale stratului.

Starea hidrodinamică fluidă a stratului de particule vibrate este exprimată și prin variația parametrilor hidrodinamici: fracția de goluri, ε, căderea de presiune în strat, Δp și intensitatea amestecării.

Astfel, cu creșterea intensității de vibrare se mărește porozitatea stratului (figura 4) [24].

Cu cît este mai mică frecvența vibrațiilor (corespunzător, deci, frecvența oscilațiilor materialului granular), cu atît este mai mare porozitatea stratului la aceeași accelerație vibratorie. Deoarece creșterea amplitudinii mișcării, la frecvență constantă, mărește porozitatea stratului, rezultă că pentru utilizarea maximă a volumului aparatelor este de dorit să se lucreze la frecvențe mari și amplitudini mici.

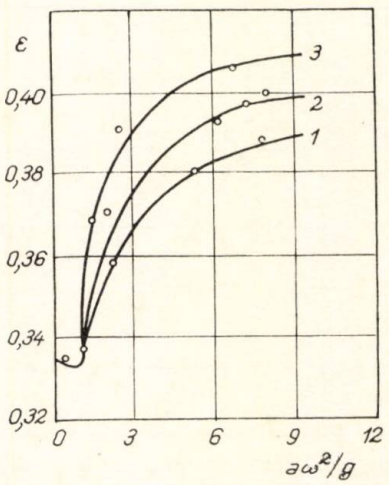


Fig. 4. Variația porozității stratului vibrofluidizat de nisip cu raportul accelerațiilor $a\omega^2/g$:
1 — ν = 60 Hz; *2* — ν = 50 Hz; *3* — ν = 40 Hz.

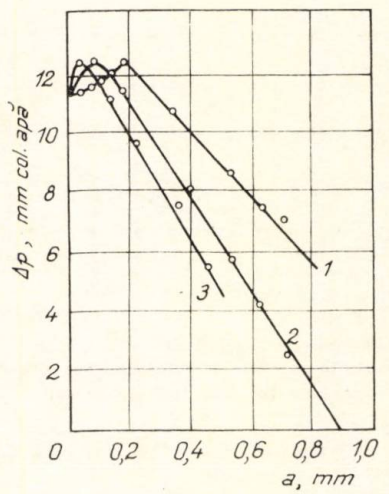


Fig. 5. Variația căderii de presiune în stratul vibrofluidizat cu amplitudinea vibrației; viteza medie a aerului în circulație forțată de jos în sus prin strat de 0,016 m; diametrul particulelor de nisip 0,210—0,355 mm; înălțimea stratului 4 cm:
1 — ν = 60 Hz; *2* — ν = 50 Hz; *3* — ν = 40 Hz.

Micșorarea căderii de presiune în strat (măsurată la trecerea prin strat a unui gaz la viteză constantă mai mică decît viteza minimă de fluidizare în condiții nevibrate) cu creșterea accelerației vibratorii, $a\omega^2$, este redată în figurile 5 [24] și 6 [17].

Momentul de trecere din starea vibropseudofluidă la starea vibrofluidizată se caracterizează printr-un maxim al căderii de presiune în stratul de material (deci tasare maximă a materialului). Cu mărirea accelerației vibratorii, căderea de presiune, Δp, în strat tinde către zero, devine egală cu zero și apoi își schimbă semnul, devenind negativă. Fenomenul acesta de formare a căderii de presiune statică a gazului în stratul vibrofluidizat este o particularitate importantă, care influențează curgerea gazului prin strat, eliminînd necesitatea alimentării forțate cu gaz.

Pentru aprecierea amestecării particulelor solide în stratul vibrofluidizat, Mitkeevici definește un indice

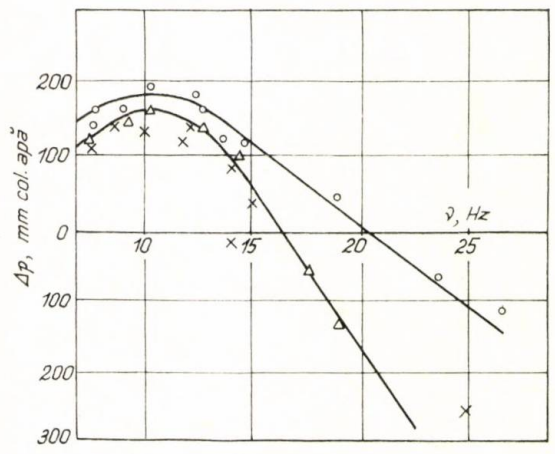


Fig. 6. Variația căderii de presiune în stratul vibrofluidizat cu frecvența vibrației; natura particulelor — praf de Zn, viteza medie a aerului în circulație forțată de jos în sus prin strat 0,07 cm/s:
● — 2a = 3 mm; Δ — 2a = 5 mm; × — 2a = 9 mm.

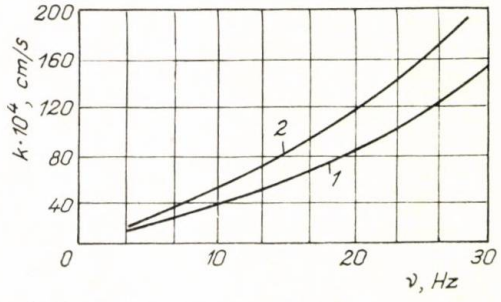


Fig. 7. Dependența coeficientului de transfer de masă de frecvența vibrării, la amplitudine constantă:
1 — a = 1,12 mm, *2* — a = 2,68 mm.

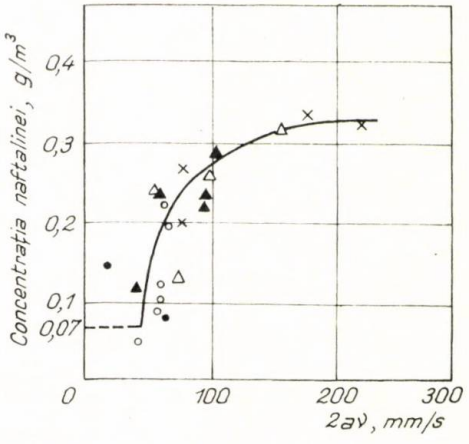


Fig. 8. Variația concentrației naftalinei în faza gazoasă, în funcție de intensitatea vibrației:
● — 2a = 1,47 mm; O — 2a = 4,83 mm; X — 2a = 7,25 mm; Δ — 2a = 3 mm; ▲ — 2a = 5 mm

de amestecare ca reciproca timpului de omogenizare a alcalinității stratului format din două straturi suprapuse, egale gravimetric, de bicarbonat de sodiu și sodă calcinată. Acest indice crește cu parametrii de vibrare, demonstrînd intensificarea amestecării particulelor solide în strat.

În concluzie, aplicarea vibrațiilor sistemelor fluid-solid influențează operațiile de transfer prin următoarele:

— induce mișcarea particulelor solide, creînd o stare dinamică asemănătoare moleculelor unui fluid;

— îmbunătățește caracteristicile hidrodinamice ale sistemelor solid-fluid, prin mărirea turbulenței mediului aderent particulelor (datorită mișcărilor vibratorii ale particulelor solide) și prin deplasarea și amestecarea fazei solide, deci prin mărirea contactului fluid-particule solide; intensitatea stării dinamice a particulelor solide este reglabilă prin variația caracteristicilor de vibrare;

— mărește suprafața de contact solid-fluid prin suspendarea relativă a particulelor în fluidul respectiv și prin accelerarea reînnoirii suprafeței de contact.

2. Exprimarea eficacității utilizării vibrațiilor în operațiunile de transfer

Influența pe care o are dinamica particulelor solide în sisteme în stare vibrofluidizată asupra operațiilor de transfer este exprimată prin creșterea fie a coeficienților de transfer de masă (figura 7 [17]) sau a fluxului de substanță (figura 8) [17], fie a valorilor coeficienților de transfer termic fluid — particule solide (figura 9 și 10 [17]) și strat de particule solide — suprafețe imersate și prin uniformizarea gradienților de temperatură în strat (figura 11 [24]).

Intensificarea operațiilor de transfer se realizează prin mărirea atît a amplitudinii mișcării vibratorii, cît și a frecvenței vibrațiilor [4, 8, 10, 17]. De exemplu, în determinările experimentale ale lui M i t k e e v i c i [6], creșterea amplitudinii de la 0,5 la 0,75 mm determină o creștere de aproximativ 10% a coeficientului de transfer de masă.

Influența stării dinamice a stratului vibrofluidizat asupra operațiilor de transfer de masă și de căldură

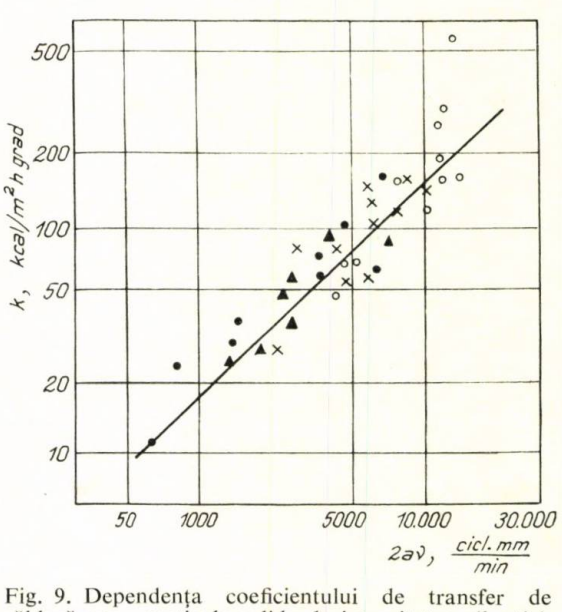


Fig. 9. Dependența coeficientului de transfer de căldură gaz—particule solide de intensitatea vibrației, pentru un strat de particule Al_2O_3:
▲ — 2a = 3 mm; × — 2a = 5 mm; O — 2a = 9 mm; ● — 2a = 15,6 mm.

a fost evidențiată în mod deosebit studiul procesului de uscare a materialelor granulare prin mecanism conductiv, pe o suprafață vibrată, cu temperatura mai mare de 100°C [8, 10].

Efectul pozitiv al vibrării se exprimă cantitativ prin creșterea importantă (neliniară) a vitezei de uscare (dW/dt) cu caracteristicile de vibrare, în perioada de uscare cu viteză constantă; în perioada de uscare cu viteza descrescătoare, vibrațiile influențează mai puțin procesul, deoarece fenomenul determinant al vitezei de uscare în această perioadă este viteza de difuziune a umidității în interiorul granulelor, în funcție de proprietățile materialului respectiv (figura 12 [10]). Intensificarea operațiilor de transfer de masă și de căldură se explică prin dinamica mișcării particulelor solide, prin fenomenul de amestecare indus și prin efectul căderii de presiune negativă în stratul vibrofluidizat (figura 13 [10]). Se observă că variația vitezei de uscare cu amplitudinea, respectiv cu frecvența vibrației, are aceeași formă cu dependența căderii de presiune în strat în funcție de caracteristicile vibrației, determinată fără încălzirea suprafeței vibrate (figura 12, 14 [10]). Aceasta se explică prin faptul că stratul vibrofluidizat, de la anumite caracteristici ale vibrațiilor, funcționează ca o pompă,

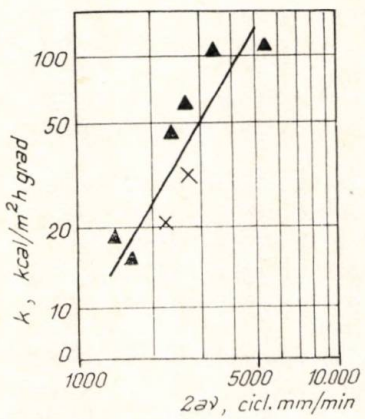


Fig. 10. Dependența coeficientului de transfer de căldură gaz—particule solide de intensitatea vibrației, pentru un strat de particule de Zn:
▲ — 2a = 3 mm; × — 2a = 5 mm.

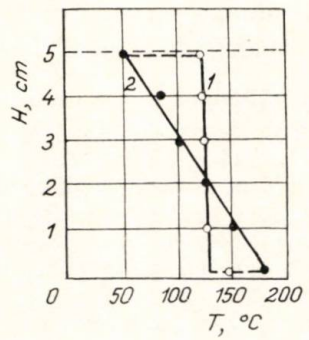


Fig. 11. Variația temperaturii pe înălțimea unui strat de particule solide (nisip) de dimensiuni $d_p \in [0{,}35—0{,}6$ mm], susținut de o placă cu temperatura de 180°C:
○ — 1 — în prezența vibrațiilor a = 1 mm; ν = 40 Hz; ● — 2 — fără vibrații.

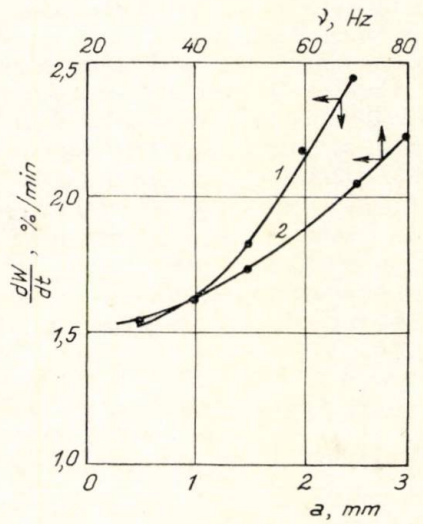


Fig. 12. Variația vitezei de uscare dW/dt în perioada de uscare cu viteză constantă, în funcție de amplitudinea și frecvența vibrației.

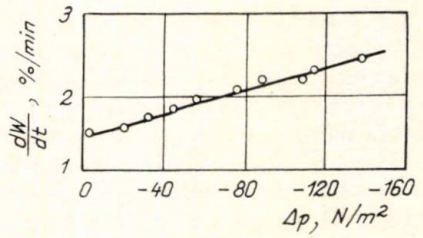


Fig. 13. Efectul căderii de presiune negativă asupra vitezei de uscare în domeniul de variație a frecvenței $\nu \in [40 — 80$ Hz] și a amplitudinii de vibrare $a \in [0{,}5—2{,}5$ mm] (corespunzător $a\omega^2/g \in 3{,}2—39{,}5$).

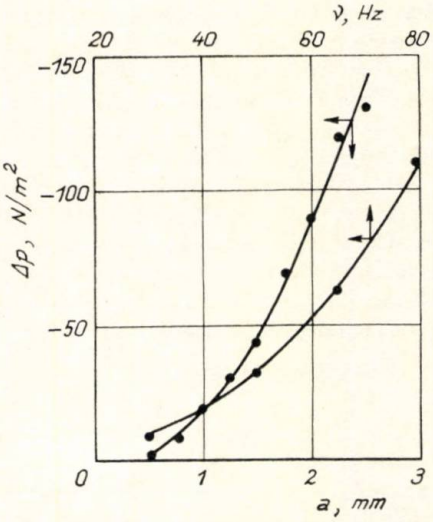


Fig. 14. Variația căderii de presiune sub stratul vibrofluidizat cu amplitudinea și frecvența vibrației.

evacuînd vaporii formați în procesul uscării din stratul granular în mediul gazos de la suprafața stratului; aceasta duce la reînnoirea straturilor-limită, la menținerea la o valoare ridicată a forței motrice a procesului. Este necesar să menționăm că, la măsu-

rarea căderii de presiune, în condițiile uscării, se observă o mai mare dispersare a punctelor datorită variației presiunii parțiale a vaporilor în strat. În acest sens este indicat, pentru obținerea parametrilor optimi ai vibrației, la uscarea unui material, să se determine căderea de presiune pe un strat de material în contact cu un mediu saturat cu vapori.

Influența vibrării este sensibilă de la anumite valori ale caracteristicilor de vibrare, în funcție de natura materialului granular. La intensități mici de vibrare și o umiditate inițială mare a materialului granular se formează, la început, o cădere de presiune pozitivă, datorită faptului că viteza de vaporizare este mai mare decît viteza de transport al vaporilor prin strat, conducînd la o mărire a rezistenței hidrodinamice a stratului. Aceste constatări indică necesitatea determinării experimentale a valorilor optime ale caracteristicilor de vibrare pentru fiecare material supus uscării.

Studiindu-se uscarea straturilor subțiri de nisip, s-a constatat că mărirea amplitudinii de vibrare induce o amestecare mai intensă în materialul granular decît creșterea frecvenței, deci o micșorare a duratei de încălzire a materialului și a duratei de uscare (fig. 12). De exemplu, pentru un strat de nisip cu înălțimea de 3 cm, viteza de uscare (în prima perioadă de uscare) a crescut de 1,3 ori, prin mărirea frecvenței de la 40 la 70 Hz la amplitudine constantă de 1 mm (corespunzînd măririi accelerației vibratorii de la 6,9 la 19,8 g) și de 1,6 ori prin mărirea amplitudinii de la 0,5 la 2,5 mm, la o frecvență constantă de 40 Hz (corespunzînd măririi accelerației vibratorii de la 3,2 la 16 g).

Rezultate asemănătoare s-au obținut și pentru straturi de înălțimi mai mari (7 cm) [10], ceea ce recomandă stratul vibrofluidizat pentru uscarea materialelor granulare.

În ceea ce privește generalizarea datelor experimentale privind stratul vibrofluidizat, menționăm existența în literatură a unor corelări de forma $k = f(a\nu)^c$, redate în diagrame logaritmice, cu valabilitate restrînsă la cazurile particulare studiate. Trebuie menționate corelările criteriale obținute de P a d m a n a b h a și colaboratorii [18] și J i n e s c u [26].

Astfel, pe baza datelor experimentale obținute în studiul transferului de masă la sublimarea naftalinei în aer de la sfere vibrate vertical, P a d m a n a b h a și colaboratorii [18], au corelat coeficienții de transfer de masă cu variabilele vibrării sub forma:

$$Sh = 0{,}63 \; Re_v^{0,64} \; L_v^{0,63} \qquad (6)$$

în care: $Re_v = \dfrac{d_p \, a\omega}{\nu_f}$ este numărul lui Reynolds vibrațional, și $L_v = a/d_p$ raportul de similitudine geometrică vibrațională. Această relație exprimă faptul că intensitatea transferului de masă depinde de starea dinamică a particulelor vibrate, pentru valori ale lui Re_v mai mari decît 200 obținîndu-se intensificări de aproximativ 7 ori, comparativ cu convecția liberă. Interesant este faptul că o dependență asemănătoare a fost obținută pentru coeficientul de amestecare difuzională E, a particulelor solide într-un strat fluidizat vibrat [26]:

$$E = 14{,}5 \, a^2\omega \; R_a^{1,27} \; R_0^{1,588} \; Re_v^{0,783} \; L_v^{-1,176} \qquad (7)$$

în care: $R_0 = a\omega/u$ este gradul de ondulare a sistemului (R_0 apare datorită pulsării agentului de fluidizare, indusă de vibrarea particulelor solide).

Dependența aproape identică a coeficientului de transfer de masă și a coeficientului de amestecare de Re_v demonstrează importanța condițiilor hidrodinamice în operațiile de transfer create de vibrațiile verticale.

3. Avantaje tehnologice și economice ale utilizării vibrațiilor în operațiile de transfer

Din considerațiile teoretice și din analiza cercetărilor experimentale referitoare la aplicarea vibrațiilor unui strat fix de particule solide se evidențiază, față de stratul fix și comparativ cu stratul fluidizat, următoarele avantaje:

— se creează o stare asemănătoare cu starea fluidizată, în procesele care nu necesită deplasarea unui fluid prin material;

— starea vibrofluidizată este utilă, din acest motiv, într-o serie de procese legate de prelucrarea termică a substanțelor granulare, în care se degajă gaze valoroase ce trebuie protejate de impurități;

— starea vibrofluidizată poate fi realizată la orice viteză a fazei fluide, gaz sau lichid, în absența curgerii forțate a fluidului sau chiar în vid, independent de presiunea din sistem;

— induce starea dinamică, deplasarea și amestecarea fazei solide, fenomene de intensitate reglabilă prin variația parametrilor de vibrare;

— elimină zonele inactive la partea inferioară a straturilor de particule mari, comparativ cu stratul fluidizat;

— mărește aria suprafeței de contact dintre faze, dintre particulele solide, cu intensificarea corespunzătoare a operațiilor de transfer;

— permite utilizarea unui spectru granulometric larg, în condițiile unui transport minim, din strat, al particulelor fine;

— împiedică aglomerarea particulelor solide, indiferent de cauza care ar favoriza acest fenomen (umiditate, proprietăți electrostatice, granulometrie—forțe interparticule puternice în straturi de particule foarte fine etc.).

Dezavantajul principal al acestei tehnici este acela că straturile industriale formate din particule mari necesită accelerații vibratorii foarte mari pentru realizarea anumitor proprietăți ale stării vibrofluidizate (pînă la rapoarte $a\omega^2/g$ egale cu 20 [17] sau 40 [9]).

Pentru operațiile unitare în care curgerea forțată a unui fluid prin stratul de particule solide vibrate nu deranjează scopul operației, rezultate interesante, în sensul obținerii de eficiențe similare, dar la accelerații vibratorii mult mai mici ($a\omega^2/g \in 1{,}3—10$), se obțin în straturi fluidizate vibrate descrise în literatură în lucrările [11, 23, 25—29].

4. Exemple de aplicații industriale

Cele mai multe încercări de aplicare a proprietăților stratului vitrofluidizat s-au efectuat în operația de uscare a particulelor solide, urmărindu-se eliminarea aglomerării materialelor de uscat, a acumulării la baza stratului a granulelor de dimensiuni

mari (fenomen întîlnit în uscarea în strat fluidizat), obținerea unei uscări uniforme, pentru a se elimina tendința de aglomerare la depozitare.

Sînt propuse două tipuri de uscătoare:

— cu vibrarea întregului strat de particule solide, prin vibrarea aparatului; cu vibrarea numai a unei porțiuni de strat, și anume a zonei de lîngă placa suport a stratului. Vibrarea întregului aparat, spre deosebire de vibrarea cu agitatoare vibrate, permite operarea la frecvențe și amplitudini reglabile, deci realizarea unor oscilații cu caracteristici determinate ale materialului granular, situație avantajoasă la prelucrarea materialelor în straturi subțiri. În figura 15 sînt redate trei scheme pentru producerea vibrațiilor orientate utilizînd vibratoare mecanice [12]. Dintre acestea, o realizare tehnică mai bună pare a fi instalația cu vibratoare mecanice sincronizate de mare putere (schema *B*) prevăzută cu o suspensie cu arcuri lamelare, care poate fi fixată pe o fundație independentă de planșeu.

Instalațiile industriale realizează uscarea vibrată a materialelor granulare în straturi subțiri (de ordinul cm) care se deplasează prin incinta de uscare (tunel, cameră) pe o bandă transportoare neperforată sau din împletitură metalică, vibrată cu vibratoare electromagnetice sau mecanice (figura 16, 17) [12, 30, 31]. În cazul uscătoarelor cu bandă perforată, aerul de uscare este preferabil să circule de jos în sus, prin banda metalică și strat. Aceste aparate funcționează la amplitudini mici și frecvențe mari $\nu \in 900-1500$ min^{-1}.

Uscarea în condiții vibrate este recomandată pentru materialele cristaline sensibile la temperatură, pentru unele produse agricole, precum și la uscarea soluțiilor combinată cu un proces de granulare, în straturi vibrofluidizate de material inert. Mărirea vitezelor de uscare în condiții vibrate, în prima perioadă, are ca efect fie reducerea duratei de uscare la același flux termic, fie micșorarea temperaturii de uscare.

Vibrațiile verticale au fost utilizate și pentru realizarea unor reacții chimice catalitice în strat de material granular. Astfel, Isaev și colaboratorii [9] au oxidat propilena la acroleină în strat vibrofluidizat de catalizator, într-un reactor vibrat la 50 Hz și la o amplitudine de 0,5—1 mm, cu ajutorul unui generator de vibrații mecanic. Se obțin randamente comparabile cu cele obținute în cazul efectuării reacției în strat fluidizat, însă se evită diluarea produselor de reacție. Aplicarea vibrațiilor la obținerea clorurii de scandiu din oxid de scandiu și la deshidratarea clorurii de scandiu hidratată, cristalină, a micșorat considerabil durata procesului, iar randamentul de obținere a clorurii de scandiu deshidratată a crescut la 95—96% [32].

Starea vibrofluidizată poate fi utilizată la recuperarea metalelor din minereurile lor, de exemplu la obținerea nichelului prin reducerea oxidului de nichel; uniformitatea procesului în întregul volum al stratului a dus la obținerea unor randamente mari raportate la nichel.

Utilizarea vibrațiilor în procese mecanice, de exemplu transportul și mărunțirea fină a solidelor, este cunoscută de mult timp. Mai recent, proprietățile stratului vibrofluidizat sînt utilizate la prelucrarea unor suprafețe (șlefuire în camere vibrate în care se

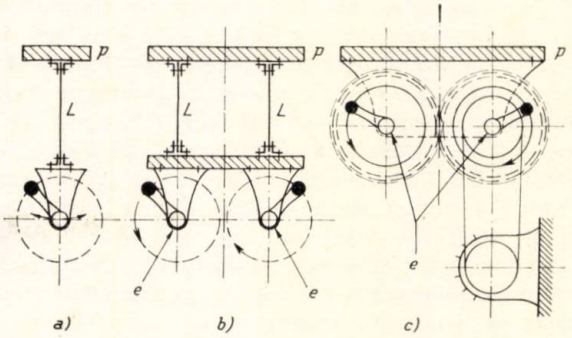


Fig. 15. Scheme pentru producerea vibrațiilor mecanice:

a — vibrator mecanic; *b* — vibratoare mecanice (două) sincronizate cu ajutorul unei mase inerte (placă); *c* — vibratoare mecanice sincronizate prin intermediul roților dințate acționate de un motor electric; *L* — arcuri lamelare; *e* — excentric; *P* — suprafața vibrată.

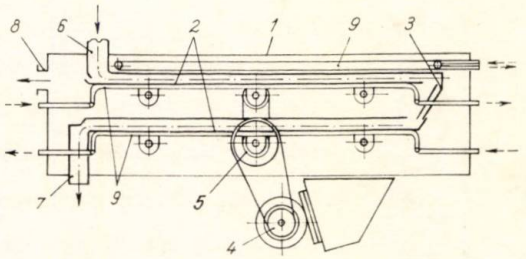


Fig. 16. Uscător cu strat vibrofluidizat (firma Lurgi):

1 — camera de uscare; *2* — bandă transportoare; *3* — dispozitiv de curgere a solidului; *4* — electromotor; *5* — vibrator; *6* — alimentare material umed; *7* — evacuare material uscat; *8* — evacuarea vaporilor de apă eliminate în procesul uscării materialului granular; *9* — dispozitive de încălzire cu vapori.

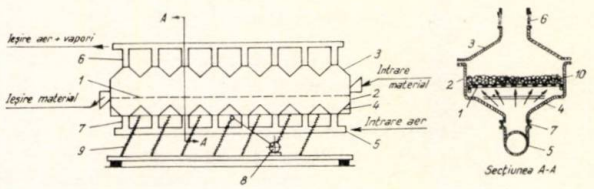


Fig. 17. Schema aparatului cu strat vibrofluidizat și admisie de aer (firma Venanzetti Vibrazioni):

1 — bandă transportoare perforată; *2* — camera uscătorului; *3* — capacul uscătorului; *4* — difuzor; *5* — colector de gaz; *6, 7* — legături elastice; *8* — vibrator mecanic; *9* — suspensii elastice.

introduc piesele și mediul granular abraziv) [33], la granularea solidelor sub formă de praf [34], la purificarea gazelor de impurități solide prin filtrarea pe straturi vibrofluidizate și la acoperirea particulelor solide cu pelicule subțiri de substanțe superficial active hidrofobe [32].

Utilizarea vibrațiilor intensifică aceste procese și îmbunătățește calitatea produselor. Astfel, comparativ cu metoda de hidrofobizare a prafurilor în camere cu agitatoare cu palete, prin metoda propusă în lucrarea [32], se micșorează durata procesului la mai puțin de 3 min și se obține o repartizare uniformă pe suprafața particulelor a filmului de polimer. Prin această metodă, monomerul lichid este fin dispersat cu ajutorul ultrasunetelor și suflat în stratul vibrofluidizat, împreună cu aerul de încălzire.

Interesul deosebit acordat utilizării vibrațiilor este demonstrat și de lucrările prezentate la al IV-lea

Congres internațional de inginerie chimică, CHISA, 1972, care au tratat probleme de transfer termic [32], de uscare a materialelor granulare [35] și de aplicare a straturilor vibrofluidizate în tehnologia chimică [36].

În concluzie se poate spune că, utilizarea vibrațiilor în straturile de particule solide conduce la o stare dinamică asemănătoare straturilor fluidizate, cu intensificarea substanțială a operațiilor de transfer. Pentru clarificarea mecanismului proceselor de transfer în straturile vibrofluidizate mai sînt necesare studii referitoare la structura locală și la caracteristicile hidrodinamice în corelație cu proprietățile materialelor și parametrii vibrării.

Notații

a — amplitudinea vibrației;
c — exponent;
d_p — diametrul mediu al particulelor solide;
g — accelerația gravitațională;
G — greutatea particulei solide;
F_v — forța exercitată de vibrare asupra particulelor solide;
h_u — înălțimea de ridicare a particulei solide;
h_c — înălțimea de coborîre a particulei solide;
H — înălțimea stratului de particule solide;
k — coeficient de transfer (de masă sau de căldură);
m — masa particulei solide;
n — turația;
N — reacțiunea normală a suprafeței solide;
Δp — cădere de presiune în stratul de particule solide;
u — viteza mediului neoscilant;
u_m — viteza minimă de fluidizare;
t — timp;
Δt — interval de timp;
T — temperatura;
W — cantitate de umiditate;
dW/dt — viteza de uscare;
x, y — direcții de deplasare;
ε — porozitatea stratului (fracția de goluri);
ν — frecvența vibrației;
ν_f — viscozitatea fluidului;
ρ_p — densitatea particulelor solide;
$\varphi = \omega t$ — unghiul de fază;
ψ — factorul de formă al particulelor solide;
ω — viteza unghiulară;
$L_v = \frac{a}{d_p}$ — raport de similitudine geometrică vibrațională;
$R_a = \frac{a\nu^2}{g}\left(R_a = \frac{a\omega^2}{g}\right)$ — raportul accelerațiilor;
$R_0 = a\omega/u$ — gradul de ondulare al sistemului;
$Re_v = d_p a\omega/\nu_f$ — numărul lui Reynolds vibrațional;
Sh — criteriul lui Sherwood.

Bibliografie

1. Kolaşnicov, N. V. şi Cernikin, V. A. Vibropodogrev viazkih neftoproduktov, Gostoptehizdat, 1961.
2. Lemlich, R. şi Chung-Kong, H. W. U., A. I. Ch. Eng. J. 7, nr. 3, 1961, p. 102.
3. Şneller, I. Voprosî v oblasti teplo i massoobmena reşaemîe Gosudarstvennom issledovateliscom institute teplotehniki, Teplo i massoperenos, II, Minsk, 1962, p. 161.
4. Vytoyannis, C. G. şi Hsu Hsien-Wen, Ind. Eng. Chem., Process des. Develop., **9**, nr. 2, 1970, p. 186.
5. Jigalov, S. F. Proţessî i aparatî sveklosaharnovo proizvodstva, Pişcepromizdat, 1958.
6. Mitkevici, E. M. J. priklad. Him. **33**, 1960, p. 1 263.
7. Cilenov, V. A. şi Mihailov, N. V. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **154**, 1964, p. 703.
8. Kovács, F. Mag. Kémi. Lapja, **24**, nr. 1, 1969, p. 12.
9. Isaev, O. V., Ruslanova, L. A., Cilenov, V. A., Margolis, L. Ia. şi Mihailov, N. V., Him. Prom., nr. 6, 1965, p. 471.
10. Cilenov, V. A. şi Mihailov, N. V. J. fiz. jurn., **9**, 1965, p. 196.
11. Bratu, Em., Jinescu, I. Gh. şi Ruckenstein, E., Strat fluidizat vibrat, comunicare la Congresul de fluidizare, Varşovia, 1964.
12. Biaggi, J. Ind. Chim., **54**, 1967, p. 472.
13. Lemlich, R. şi Levy, M. R., A.I. Ch. Eng., J. 7, nr. 2, 1961, p. 240.
14. Zimon, A. D. şi Lazarev, K. A. Zavod. Lab., **36**, nr. 12, 1970, p. 1 490.
15. Schildknecht, H., Breiter, J. şi Maas, K., Separ. Sci., **5**, nr. 2, 1970, p. 99.
16. Bretsznajder, S. şi Jaszczak-Skorupska, M., Bull. Akad. Pol. Sci., Serie Sci. Chim., Géol., Géogr., **7**, nr. 8, 1959, p. 569.
17. Bretsznajder, S. şi Iaşcic, M., Him. Prom., nr. 3, 1963, p. 211.
18. Padmanabha, D., Nair, B. G. şi Ramachandran, A. Indian J. Tech., **8**, nr. 7, 1970, p. 243.
19. Trofimov, I. V., Andrianov, K. A., Estrina, M. A. şi Zilberg, G. A., Him. Prom. nr. 6, 1965, p. 464.
20. Bachman, L., V.D.I. Beiheft, nr. 2, 1940, citat de [21].
21. Conducov, N. B. J. fiz. jurn. **4**, 1961, p. 31.
22. Kroll, W., Chem. Ing. Tech. **27**, 1955, p. 1.
23. Jinescu, I. Gh. Teză de doctorat, Bucureşti, 1970.
24. Cilenov, V. A. şi Mihailov, N. V. J. fiz. Him., **39**, 1965, p. 473.
25. Bratu, A. Em. şi Jinescu, I. Gh. Brit. Chem. Eng., **16**, nr. 8, 1971, p. 691.
26. Jinescu, I. Gh. Rev. Chim. Bucureşti, **22**, nr. 3, 1971, p. 159.
27. Bratu, A. Em. şi Jinescu, I. Gh., Génie, Chim., **104**, nr. 13, 1971, p. 1 657.
28. Jinescu, I. Gh. Revue Roumaine de Chimie, **16**, nr. 8, 1971, p. 1 255.
29. Bratu, A. Em. şi Jinescu, I. Gh., Revue Roumaine de Chimie, **17**, nr. 1/2, 1972, p. 49.
30. * * * Gasreimgung mit dem Lurgi-MBe-Filter. Prospekt. Lurgi Apparatebau GmbH, Frankfurt (Main), 1964.
31. * * * Transportatori a risonanza, Prospectus nr. 23, „Venanzetti Vibrazioni s.p.a. macchine e impianti per le industrie", Milano, 1968.
32. Puskás, K. şi Németh, J., Vibrating drying of granulated materials, Comunicare la al 4-lea Congres international de inginerie chimică, CHISA, Praga, 1972.
33. Uşakova, I. N., Mihailov, N. V. şi Rebinder, P. A. Koloidnii, J. **26**, nr. 6, 1964.
34. Stoev, St., Djendova, S. şi Brankov, B. Izv. Vuzov, ser. Tvetn. Metalurg., nr. 1, 1967.
35. Syromiatnikov, N. I., Vasanova, L. K., Sapşonikov, B. G. şi Korolev, B. N. Comunicare la al 4-lea Congres internațional de inginerie chimică, CHISA, Praga, 1972.
36. Cilenov, V. A. Studies of vibrated fluidized beds and its application in chemical technology, Comunicare la al 4-lea Congres internațional de inginerie chimică, CHISA, Praga, 1972.

Sultana Ciolac şi Paula Matei

Metode de protecţie anticorosivă bazate pe proprietatea de pasivitate a metalelor

Coroziunea metalelor este un proces natural nedorit, frecvent necontrolabil, rezultat al instabilităţii termodinamice a metalelor şi al tendinţei lor de a trece în stare stabilă cu formare de compuşi [1]. Ea reprezintă o pierdere fabuloasă, atît prin consumul de material şi scoaterea din uz a instalaţiilor de mare capacitate, cît şi prin cheltuielile de găsire şi aplicare a unor metode care să asigure o funcţionare cît mai îndelungată a diferitelor sisteme metalice [2, 3].

Problema protecţiei contra coroziunii a atras atenţia oamenilor de ştiinţă încă de la începuturile aplicării metalelor în scopuri practice. Cu toate acestea, coroziunea ca ştiinţă s-a dezvoltat de la începutul secolului XX-lea în urma dezvoltării impetuoase a industriei, ca o cerinţă a cunoaşterii cauzelor coroziunii metalelor, a modurilor în care aceasta poate fi redusă şi a micşorării cheltuielilor economice prin găsirea compoziţiilor metalice convenabile şi mai puţin costisitoare.

Încă din 1830, August De La Rive a pus bazele electrochimice ale procesului de coroziune. Cercetările ulterioare au confirmat şi fondat concepţia sa, arătînd că la baza procesului de coroziune stă neomogenitatea suprafeţelor metalice, care generează formarea de elemente galvanice scurtcircuitate pe suprafeţele metalice [4]. Practic, se poate presupune că nu există metale perfect omogene şi chiar dacă ele ar fi comercial disponibile, şansele mediilor lor de a fi egal omogene sînt destul de reduse [5—8]. Existenţa acestor cupluri galvanice, constituite din arii anodice şi catodice, implică desfăşurarea pe una şi aceeaşi suprafaţă metalică, a două tipuri de reacţii consecutive: reacţia de trecere a ionilor metalici în soluţie şi reacţia de descărcare a depolarizantului din mediu. Cunoaşterea naturii proceselor anodice şi catodice, a gradului de control pe care acestea îl manifestă în cinetica procesului, cu alte cuvinte a procesului determinant al vitezei de coroziune, permite alegerea metodelor de protecţie cu cea mai mare eficienţă. În acest scop se apelează la analiza diagramelor potenţiostatice (fig. 1) $E - i$, care permite stabilirea parametrilor procesului, respectiv a domeniilor de potenţial ce caracterizează starea activă (AB), pasivă (BCD) şi transpasivă (DE), precum şi a curenţilor: critic ($i_{p_{critic}}$) şi de dizolvare a stării pasive (i_p). Examinînd figura 1, se poate observa că oricare dintre mijloacele care duc la reducerea pantei Tafel, la scăderea valorilor $i_{p_{critic}}$ şi i_p sau la lărgirea domeniului de pasivitate, prin deplasarea potenţialului Flade la valori mai negative şi a potenţialului transpasiv la valori mai pozitive, au ca efect stabilizarea stării pasive şi, deci, reducerea vitezei de coroziune, constituind metode de protecţie anticorosivă.

Fiind un rezultat al comportării metalului şi al acţiunii mediului, viteza procesului de coroziune poate fi modificată acţionînd asupra acestora individual sau combinat.

1. Îmbunătăţirea rezistenţei la coroziune prin tratarea metalului

Procedeul acesta, cunoscut sub denumirea de „aliere", are la bază încorporarea în compoziţia unui metal normal activ, de metale normal pasive ceea ce are ca rezultat creşterea tendinţei la pasivare. Aceste adaosuri pot afecta direct procesul anodic, sau pot modifica eficienţa procesului catodic [9]. Aşa cum este firesc, metoda alierii este, în special, importantă pentru oţeluri, materiale cu cea mai largă folosire în toate ramurile industriale. Adaosurile frecvent folosite pentru îmbunătăţirea calităţii oţelurilor sînt acelea care acţionează asupra creşterii controlului anodic, cum sînt Cr, Si, Ni, Mo etc. Desigur, că în afară de o bună rezistenţă la coroziune, aliajele de orice fel trebuie să aibă o serie de alte caracteristici, ca: duritate, elasticitate, ductilitate, posibilităţi de prelucrare la cald sau la rece, uşurinţă de prelucrare mecanică etc., astfel încît cantitatea de adaos să fie în aşa fel stabilită încît să fie eficientă şi sub aceste aspecte. Este bine cunoscută „legea compoziţiilor critice de aliere" (Tamman), care separă compoziţiile de aliere cu comportare pasivă de cele cu rezistenţă scăzută la coroziune, într-un mediu considerat.

Pentru a motiva creşterea tendinţei spre pasivizare, deci reducerea gradului de coroziune s-au dat diferite explicaţii, argumentate pe baza celor trei

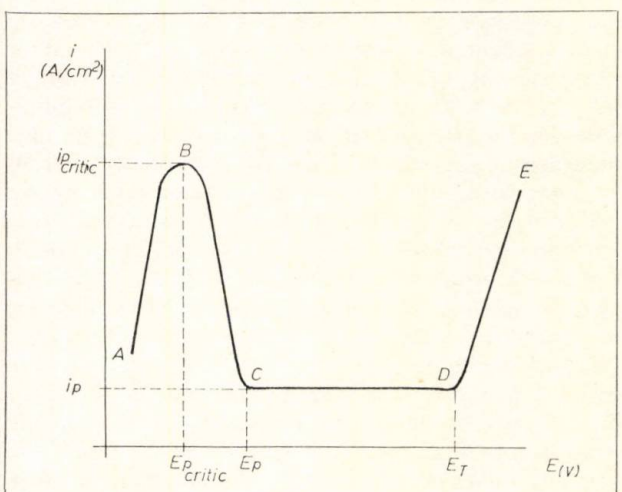


Fig. 1. Curbă de polarizare potenţiostatică pentru metale tipic pasivabile.

teorii ale pasivității: teoria filmului solid [10, 11], teoria adsorbției [12—14] și teoria configurației electronice [15—17]. Prin prisma teoriei filmului solid, se consideră că filmele formate pe aliaje deasupra compoziției critice de aliere au caracter protectiv, ca urmare a faptului că în compoziție sînt cuprinși compuși ai adaosului cu abilitate crescută la pasivizare, într-o cantitate mai mare decît concentrația acestuia în masa aliajului (exp. Cr_2O_3 în filmele formate pe oțelurile inoxidabile) [17]. În acest caz comportarea la coroziune a aliajului va fi dependentă de capacitatea adaosului de a menține la suprafață un film rezistent, care să confere pasivitate. Sub compoziția critică de aliere, filmele formate au un caracter neprotectiv.

Prin prisma teoriei adsorbției, se consideră că numeroase substanțe (în special oxigenul) se pot chemosorbi pe suprafața aliajului deasupra compoziției critice, cu formare de monostraturi de adsorbție, ce izolează suprafața de mediu, pentru ca sub compoziția critică ele să reacționeze cu metalul formînd filme neprotective [18].

Tendința aliajelor de a forma filme chemosorbite sau filme neprotective este dependentă, după U h l i g, de configurația electronică a suprafeței aliajului, în particular de interacțiunea electronilor *D*. Teoria configurației electronice arată că atunci cînd deasupra compoziției critice de aliere suprafața are straturi electronice *D* incomplete, ea este protejată prin formare de filme chemosorbite, în timp ce sub compoziția critică straturile *D* fiind satisfăcute, există tendința formării de filme mai mult sau mai puțin protective [18, 19, 20]. De pildă cantitatea minimă de crom care poate conferi caracterul „inoxidabil" oțelurilor este de 12%. Pentru un raport de 12% Cr, 88% Fe, straturile *D* ale cromului sînt satisfăcute de fier, și aliajul se comportă ca și fierul. Cînd cantitatea de crom este mai mare (de exemplu, 20%), banda *D* a cromului este nesatisfăcută, aliajul comportîndu-se ca și cromul [21, 22]. De asemenea, aliajele Ni—Cu arată o comportare asemănătoare nichelului atunci cînd cantitatea de Ni este mai mare de 40% și se comportă ca și cuprul, cînd cantitatea de nichel este mai mică de 40% [23, 24].

Efecte de îmbunătățire a rezistenței la coroziune sînt observate prin introducerea în compoziția de aliere a siliciului. O cantitate de numai 0,2% Si reduce viteza de ruginire a oțelului carbon cu aproximativ 10%, în timp ce un conținut mai ridicat îmbunătățește comportarea atît în acizi oxidanți, cît și în acizi reducători. Aceasta se datorește atît prezenței SiO_2 în compoziția filmului, cît și efectului continuității mai crescute a filmului. Nichelul, ca și cromul, este un metal pasivizabil. Prezența sa în oțelurile austenitice 18—8 atrage modificări favorabile ale proprietăților mecanice și ale creșterii rezistenței la coroziune, în special în medii de acizi reducători. Rezistența excepțională la clor, brom și acid clorhidric, a oțelului pe bază de nichel, cunoscut sub denumirea de Hastelloy C, este explicată prin compoziția filmului de oxid al suprafeței, care este format, în principal, din oxizi de nichel și crom, cu bună rezistență la coroziune [25].

Îmbunătățirea rezistenței la coroziune și stabilizarea proprietăților de pasivitate ale oțelurilor și aliajelor particulare pot fi de asemenea realizate prin folosirea adaosurilor catodice de metale nobile Pt, Pd, Ir, sau Ti, Re, Ag, precum și a Cu [18]. Introduse în compoziție în cantități mici, aceste elemente adiționale pot reduce viteza de coroziune cu cîteva ordine de mărime. Ele modifică potențialul electrochimic al aliajului în direcție pozitivă, prin crearea unei combinații cu potențial mixt mai nobil decît potențialul de pasivizare al bazei la care s-a făcut adaosul și prin creșterea eficienței procesului catodic, ca urmare a creșterii densității curentului anodic la valoarea curentului critic de pasivizare [26]. Printr-un mecanism similar acționează și fazele secundare de aliere (de exemplu, faza Fe_3C în oțelul carbon) [7].

Literatura consemnează creșterea remarcabilă a rezistenței la coroziune a oțelurilor inoxidabile și aliajelor de titan în urma introducerii în compoziție a adaosurilor catodice în concentrații de numai 0,1—2% [27, 28].

2. Îmbunătățirea rezistenței la coroziune prin tratarea mediului

Tratarea mediului electrolitic cu „inhibitori" constituie o metodă frecvent utilizată pentru reducerea vitezelor de coroziune. Depinzînd de mecanismul acțiunii lor inhibante asupra coroziunii electrochimice, inhibitorii pot fi divizați în: inhibitori anodici și inhibitori catodici.

Inhibitorii anodici sînt, în general, substanțe oxidante de tipul nitriților, nitraților, cromaților [29, 30], bicromaților, cloraților, oxigenului sau apei oxigenate. Ei acționează ca stimulatori ai proceselor catodice și ca inhibitori ai proceselor anodice [31]. Mecanismul propriu zis al inhibării nu interesează studiul de față, cu atît mai mult cu cît cinetica inhibării, ca și cea a pasivizării, nu este pe deplin lămurită, existînd aceeași dualitate între mecanismul prin adsorbție [32, 33] și prin film [34].

Sub aspectul reducerii vitezei de coroziune, interesează mai mult efectul adaosurilor de inhibitori asupra desfășurării cinetice a reacțiilor anodice și catodice, la interfața metal-electrolit. Acțiunea inhibitorilor anodici se manifestă asupra următorilor parametri:

Deplasarea potențialului de coroziune în domeniul de potențial în care metalul arată tendință la pasivizare.

Ca stimulatori catodici ei acționează asupra eficienței proceselor catodice, efectul lor depinzînd de potențialul redox creat pe suprafață, de valoarea curentului de schimb și, mai ales, de concentrația în care sînt adăugați. Sub acest ultim aspect, folosirea inhibitorilor anodici implică unele riscuri, pentru că, adăugați în cantitate insuficientă, ei pot acționa ca acceleratori ai coroziunii (fig. 2).

Observînd figura 2, se poate remarca că efectul inhibitorului anodic se manifestă numai atunci cînd el se află în soluție într-o cantitate suficientă, astfel ca, prin potențialul redox pe care îl creează pe suprafață, să mărească eficiența procesului catodic într-un asemenea mod, încît intersecția curbei catodice cu curba anodică de polarizare să se producă în domeniul de pasivitate, ceea ce creează condițiile unei pasivități stabile. De asemenea, este necesar ca curenții

generaţi de procesele catodice să depăşească valoarea curentului critic de pasivitate.

Spre deosebire de inhibitorii anodici, cei catodici nu implică nici un fel de limitări determinate de concentraţii critice sau de alţi factori. Ei sînt, însă, mult mai puţin efectivi. Acţiunea lor se manifestă fie asupra reducerii ariei catodice, prin formarea de precipitate (de exemplu, bicarbonatul de calciu, polifosfaţii şi silicaţii [35]), fie asupra reducerii concentraţiei depolarizanţilor din mediul electrolitic, atunci cînd aceştia sînt generatorii coroziunii [7]. De pildă, cînd coroziunea se produce prin depolarizare de oxigen, adaosurile de substanţe absorbante ale oxigenului, ca sulfitul de sodiu sau hidrazina, pot reduce substanţial viteza procesului [30]. În cazul depolarizării cu hidrogen, se dovedesc a fi eficienţi inhibitorii de tipul sulfatului de bismut sau al clorurii de arsen.

3. Protecţia anodică

Protecţia anodică îşi găseşte aplicare în industria chimică, pentru protejarea echipamentelor de oţel moale sau inoxidabil, folosite pentru depozitare, transport şi desfăşurarea diferitelor procese tehnologice [36—39]. Într-o instalaţie de protecţie anodică, obiectul protecţiei este anoda, platina sau alte materiale inerte faţă de electrolit — catoda, iar electrodul de calomel serveşte ca electrod de referinţă. Pentru aplicarea practică a protecţiei anodice, este absolut necesară cunoaşterea practică a caracteristicilor curbelor de polarizare potenţiostatică, adică a lărgimii domeniului *BCD* (fig. 1) şi a mărimilor $i_{p_{critic}}$ şi i_p. O dată aceste mărimi stabilite, practic se procedează la aplicarea unui curent exterior mai mare decît valoarea lui $i_{p_{critic}}$ (curentul de promovare a pasivităţii) şi care să asigure menţinerea potenţialului în domeniul de pasivitate. Între curentul de promovare şi cel de menţinere a pasivităţii (i_p), este o diferenţă mare, valoarea acestuia din urmă fiind dependentă de timp şi scăzînd prin agitare. Protecţia anodică are ca parametri critici mărimea domeniului *BCD*, care trebuie să fie de cel puţin 50 mV şi valoarea curentului de promovare, care trebuie să fie suficient de mare pentru a se evita situaţia în care metalul poate fi adus în starea de dizolvare activă şi cînd dizolvarea odată începută, protecţia nu mai poate fi niciodată realizată. Se impune, de asemenea un contact permanent al instalaţiei de protejat cu mediul electrolitic, precum şi folosirea unor electrozi de referinţă foarte buni (deviaţii de 0,1—0,5 mV), în schimb, nu sînt necesare procedee speciale de pregătire a suprafeţelor.

Independenţa mărimii curentului de menţinere a pasivităţii de suprafaţa reală permite determinarea în laborator a curenţilor necesari protecţiei şi extrapolarea acestora pentru suprafaţa unei instalaţii industriale.

4. Protecţia prin acoperiri de suprafaţă

Acoperirile protectoare constituie bariere izolante cu solubilitate excesiv de mică, care separă suprafeţele metalice de mediile înconjurătoare, fiind formate prin conversia acestora într-o formă rezistentă la coro-

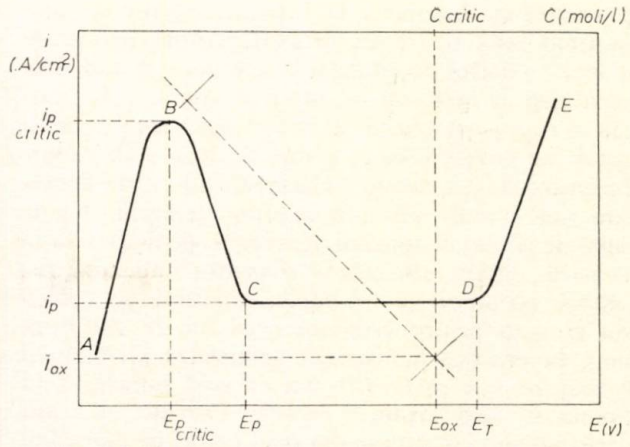


Fig. 2. Reprezentarea schematică a efectului eficienţei catodice asupra gradului de stabilitate:

E_{ox} — potenţialul redox;

I_{ox} — curentul de schimb redox;

C_{critic} — concentraţia critică de adaos.

ziune, nereactivă. Această conversie constă fie dintr-o modificare chimică, fie electrochimică. Acoperirea formată este astfel o parte integrantă a metalului, caracteristică care o deosebeşte fundamental de celelalte tipuri de acoperiri (placare, scufundare în metal topit, vopsire). Formarea acestui tip de acoperiri are drept scop nu numai creşterea rezistenţei la coroziune, ci şi îmbunătăţirea altor caracteristici ale suprafeţelor metalice, cum sînt: duritatea, rezistenţa la abraziune, proprietăţile termice şi electrice, facilitarea operaţiilor de prelucrare la rece, finisarea în scopuri decorative sau arhitecturale, reflectivitatea etc. Metoda obişnuită şi larg folosită a vopsirii, aplicată în general ca mijloc de protecţie contra coroziunii atmosferice, are o eficienţă redusă, datorită fie slabei aderenţe a vopselei la suprafaţa metalică, fie reacţiei metalului cu componenţii vopselei, fie coroziunii filiforme care se produce sub stratul de vopsea aplicat. Folosirea metalelor protejate cu filme acoperitoare poate îndepărta aceste neajunsuri, întrucît prin ajustarea parametrilor de operare în procesele de conversie chimică sau electrochimică se pot obţine acoperiri poroase, care sînt excelente baze pentru vopsire şi care, înglobînd vopseaua în compoziţie, o fixează foarte bine şi elimină complet pericolul coroziunii filiforme.

Aplicarea protecţiei prin acoperiri necesită pregătirea atentă a suprafeţelor prin folosirea de metode mecanice sau chimice de curăţare, care să asigure o suprafaţă lipsită de grăsimi, impurităţi, incluziuni nemetalice, precum şi eliminarea defectelor fizice, ca zgîrieturi, pitturi etc., a căror prezenţă nu numai că nu este diminuată, dar este chiar accentuată prin acoperire.

Formarea acoperirilor anodice este posibilă pentru un număr foarte mare de metale. Cu toate acestea, ea şi-a găsit o largă aplicare pentru protecţia aluminiului şi aliajelor sale, precum şi pentru magneziu aliat şi nealiat [40]. Independent de natura metalului, formarea acestor acoperiri (practic oxizi anodici) se poate realiza prin aplicarea unui curent constant continuu, a unui potenţial constant, prin folosirea curentului alternativ sau prin supraimpunerea de curenţi continui

și alternativi. Formarea la curent alternativ necesită un timp lung și are ca rezultat grosimi reduse de straturi, obiectul de protejat acoperindu-se numai în jumătățile de perioadă în care este anodă. Este posibilă tratarea simultană a două piese ale aceluiași metal, cu condiția să se respecte un anumit raport dimensional între acestea. Electroliți folosiți în anodizare sînt în mod obișnuit selecționați în funcție de calitățile și scopul aplicării. Ei conțin, pe lîngă soluția de bază, diferite alte adaosuri pentru îmbunătățirea calității acoperirii (de exemplu, adaosuri de coloizi sau cromați pentru creșterea gradului de uniformitate). În practica industrială, anodizarea aluminiului și aliajelor sale se face în băi de acid sulfuric, acid cromic și acid oxalic. Filmele formate în acești electroliți sînt constituite din oxid amorf de aluminiu, avînd o structură poroasă și înglobînd în compoziție cantități variabile de anioni ai electrolitului.

Exp. Filmele formate în acid sulfuric conțin 13—15% SO_4^{2-}: cele formate în acid cromic conțin 0,1—0,7% acid cromic: acidul oxalic este prezent în film într-o cantitate de 3%. Pentru obținerea de filme neporoase se folosesc electroliți de acid boric — borax sau tartrat de amoniu 3%.

Solubilitatea filmului în electrolitul de formare prezintă o mare importanță, întrucît ea determină gradul de porozitate al acoperirii. Din punctul de vedere al rezistenței la coroziune sînt avantajoase acoperirile dense și compacte. Aceasta impune selecționarea procedeelor de formare și alegerea modului de operare, adică a concentrației de electrolit, a tipului mărimii curentului, a tensiunii și temperaturii, astfel încît să se asigure formarea de filme uniforme și cu un grad redus de porozitate. (Tratamentul în acid cromic are ca rezultat formarea de astfel de filme). Din fericire, gradul de porozitate poate fi redus, în scopul îmbunătățirii calității filmelor, prin folosirea tratamentelor ulterioare anodizării. Închiderea porilor se poate realiza prin metode chimice sau electrolitice. Dintre metodele chimice se menționează: imersarea suprafeței acoperite în apă distilată sau deionizată la 60—80°C (cînd între celulele de oxid și în interiorul acestora se formează AlO(OH)], în soluții de bicromat sau cromat (porii se închid prin formare de $OAlCrO_4$), în apă de sticlă sau în soluții de metale grele de nichel sau cobalt (care prin hidroliză formează precipitate în interiorul porilor).

Cum procesul de anodizare se produce cu dezvoltarea unei cantități mari de căldură (pentru fiecare 10mA/cm², temperatura crește cu ~ 5°C), este necesar ca în cursul tratamentului aceasta să fie eliminată (altfel, se mărește gradul de porozitate), printr-o agitare permanentă. Parametrul temperatură este critic în oxidarea anodică, de el depinzînd calitatea acoperirii și grosimea acesteia. Temperaturile scăzute ale băilor de tratare, precum și reducerea concentrației de electrolit (procesul în acid sulfuric), duc la formarea de straturi convenabile din punctul de vedere al rezistenței la coroziune. În tratamentul cu acid cromic, un alt parametru critic este concentrația Cr^{6+} (pentru condiții optime de operare cantitatea de $CrO_3 > 99,5$). Cum o parte din Cr^{6+} este consumat în formarea de film și o altă parte este redusă la Cr^{3+}, se impune respectarea unui raport între aria catodei și aria anodei de 5/1—10/1. Folosirea tancurilor de anodizare drept catode permite rezolvarea acestei cerințe. În procesele cu acid sulfuric și oxalic, catodele sînt piese separate ale montajului electrochimic. Dintre cele trei procedee industriale amintite, se pare că straturile formate în acid oxalic, dovedesc cele mai bune calități.

Conversia chimică are la bază formarea de straturi acoperitoare, ca rezultat al reacției chimice directe dintre cationii metalici și anionii electrolitului [40—41].

Referitor la straturile formate în soluții apoase, se menționează: oxidarea (aplicată aluminiului aliat și nealiat și materialelor feroase), fosfatarea (aplicată oțelurilor carbon sau celor slab aliate, aluminiului, magneziului, zincului, cadmiului și aliajelor acestora), cromatarea (pentru aceleași sisteme) și oxalarea (care, în plus, permite tratarea oțelurilor inoxidabile).

Parametrii critici de operare în conversia chimică sînt *p*H-ul, concentrația și temperatura. În plus, pentru deplasarea echilibrului de reacție în direcția formării produșilor, se apelează la folosirea de agenți depolarizanți (nitriți, nitrați, cloranți). Tipul depolarizantului influențează viteza de formare a acoperirii.

Compoziția straturilor de conversie chimică este dependentă de compoziția băii de formare, însă, în general, straturile sînt constituite din amestecuri de compuși. De exemplu, straturile formate în băi de acid fosforic pe fier conțin $FePO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$; cele formate în băi de fosfat de zinc conțin în plus $Zn_3(PO_4)_2$; straturile formate în băi de cromatare pe aluminiu, la *p*H-uri alcaline, sînt de tipul $Al_2O_3 \cdot xH_2O \cdot CrO_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot xH_2O$. Și în conversia chimică reducerea porozității se face prin procedeele amintite.

Pentru urmărirea cursului formării acoperirilor protectoare, chimice sau anodice, se poate proceda la observarea creșterii în greutate în timp și a variației potențialului suprafeței în timp (acesta devine mai pozitiv și rămîne staționar la sfîrșitul procesului). Eficiența închiderii porilor se poate examina prin înscrierea curbelor galvanostatice de polarizare [42, 43].

5. Concluzii

Alegerea mijloacelor de protecție anticorozivă, necesită cunoașterea procesului care controlează viteza de coroziune.

Atunci cînd procesul anodic de trecere a ionilor metalici în mediu este determinantul vitezei, se va proceda fie la tratarea metalului (pentru îmbunătățirea calității filmului), fie la tratarea mediului cu inhibitori anodici (în sistemele închise), fie la protecția anodică.

Cînd determinantul vitezei este procesul catodic, respectiv descărcarea sau reducerea depolarizantului, protecția se poate realiza prin acoperiri de conversie chimică sau electrochimică, prin tratarea mediului cu inhibitori catodici sau anodici (sau amestecuri ale acestora).

Independent de factorul determinant al procesului, o structură metalică omogenă și un mediu cît mai omogen vor fi beneficiare pentru reducerea vitezei de coroziune.

Bibliografie

1. Pourbaix, M. În: Corrosion, **25**, 1969, p. 267.
2. Uhlig, H. H. În: Corrosion, **18**, 1962, p. 3 111.
3. Chaudron, G. În: Corrosion et Anticorr., **7**, 1957, p. 37.
4. Tomaşov, N. D. *„Theory of corrosion and protection of metals"*, The Macmillian Company, New York, 1988, p. 152.
5. Akimov, G. V. În: Corrosion, 1959, p. 465t.
6. Hoar, T. P. şi Evans, U. R. În: J. Electrochem. Soc., **99**, 1952, p. 212.
7. Uhlig, H. H. În: Corrosion, **19**, 1963, p. 231t.
8. Copson, H. R. În: Corrosion, **16**, 1960, p. 130.
9. Tomaşov, N. D. În: Corrosion Sci., **4**,, 1958, p. 315.
10. Hoar, T. P. În: Corrosion Sci., **7**, 1967, p. 341.
11. Evans, U. R. În: Electrochem. Acta, **16**, 1971, p. 1 825.
12. Uhlig H. H. În: Corrosion Sci., **7**, 1967, p. 325.
13. Kolotîrkin, Y. M. În: Z. Elektrochem., **62**, 1958, p. 664.
14. Arnowitz, G. şi Hackerman, N. În: J. Electrochem. Soc., **110**, 1963, p. 663.
15. Uhlig, H. H. În: Elektrochem., **62**, 1958, p. 700.
16. Uhlig, H. H. În: J. Electrochem. Soc., **108**, 1961, p. 327.
17. Tomaşov, N. D. ; Cernova, G. P. şi Marcova, O. N. În: Corrosion, **20**, 1970, p. 166t.
18. Uhlig, H. H. *„Corrosion and corrosion control"*, John Wiley & Sons, New York, 1963, S. 5.
19. Uhlig, H. H. În: Electrochem. Acta, **16**, 1971, p. 1 939.
20. Uhlig, H. H. În: Corrosion Sci., **7**, 1967, p. 325.
21. Stolica, N. şi Okamoto, G. În: J. Electrochem. Soc. **110**, 1963, p. 1 215.
22. Shreir, L. L. În: „Corrosion" 1, Cerorege Newnes Ltd., London, 1963, S. 3.3.
23. Mansfeld, F. Uhlig, H. H. În: Corrosion Sci. **9**, 1969, p. 377.
24. Osterwald, J. şi Uhlig, H. H. În: J. Electrochem. Soc. **108**, 1961, p. 515.
25. Shrier, L. L. În: Idem ref. **22**, S. 3.4.
26. Tomaşov, N. D., Altovski, R. M. şi Cernova, G. P. J. Electrochem. Soc., **108**, 1961, p. 113.
27. Stern, M. şi Wissenberg, H. În: J. Electrochem. Soc., **106**, 1959, p. 755.
28. Stern, M. şi Wissenberg, H. În: J. Electrochem Soc., **106**, 1959, p. 759.
29. Shields, H., Sorg, L. V. şi Stutz, R. L. În: Corrosion, **15**, 1959, 2335.
30. Hwa, C. M. şi Grace, W. R. În: Materials Protection **9**, 1970, p. 29.
31. Stern, M. În: J. Electrochem. Soc., **105**, 1958, p. 638.
32. Cartledge, C. H. În: Corrosion **18**, 1963, 316t.
33. Hackerman, N. şi Hurd, R. M. First International Congress on metallic corrosion", Butterworths, London, 1962, p. 166.
34. Cohen, M. şi Beck, A. F. Z. Elektrochem., **62**, 1958, p. 697.
35. Hatch, G. B. În: Materials Protection, Noe., 1969, p. 31.
36. Reinhoel, J. E. Beck, F. H. În: Corrosion, **25**, 1969, 233.
37. Subdury, J. D. şi Riggs, O. L. În: Corrosion **16**, 1960, p. 471.
38. Shock, D. A. şi Riggs, O. L. În: Corrosion **16**, 1960, p. 55t.
39. Riggs O. L. şi Hutchison, M. În: Corrosion **16**, 1960, p. 58t.
40. Wernick, S. şi Pinner, R. „The surface tratment and finishing of aluminium and its alloys" Ediţia 3-a, Robert Draper Ltd, Teddington 1964.
41. Widerholt, W. *„The chemical surface tratament of metals"* Edited by William Catley, Robert Draper Ltd., Teddington, 1965, S. 3, 5, 6, 7, 8.
42. Jones, D. A. În: Corrosion, **25**, 1969, p. 187.
43. Rojogoplan, K. S. În: J. Electrochem. Soc., **106**, 1959, p. 113.

RECENZIE

Reviews in analitycal chemistry. A Quaterly Review of Progress in Analytical Chemistry. Editor S. Dayagi. Freund Publishing House Ltd. Scientific Publications Division. Tel-Aviv, Israel, vol. 1, nr. 1, 1971.

Informarea specialiştilor din întreaga lume asupra ultimelor cuceriri în domeniul ştiinţei şi tehnicii se realizează în zilele noastre pe diferite căi, printre care şi literatură de specialitate, şi anume: caiete de referate, monografii, cărţi sau reviste, toate constituind o sursă neprecupeţită. Revista nou apărută, Reviews in Analytical Chemistry a fost editată cu scopul de a prezenta pe scurt realizările cele mai noi din domeniul chimiei analitice, încercînd să satisfacă atît cerinţele teoretice, cît şi cele de aplicare ale cercetătorilor din institutele de cercetări, sau a chimiştilor din industrie, sau din diferite laboratoare specializate. Publicaţia va aborda aspecte multiple: teoria, instrumentaţia, practica dozărilor etc., toate referindu-se la chimia anorganică, organică sau la biochimie.

Din primul număr al revistei este demn de reţinut: W.E. Harris de la Universitatea din Alberta (Canada) prezintă teoria generală a proceselor cromatografice fără a recurge la un aparat matematic (General Non-Mathematical Approach to the Theory of Chromatography). După definirea cromatografiei şi prezentarea perspectivelor ei analitice se expun principiile fenomenelor care stau la baza separării, discutînd atît procesul continuu, cît şi cel discontinuu. Se accentuează diferenţa între împrăştierea probei în condiţii de echilibru şi cea datorită unor efecte dinamice. Se discută diferenţa dintre picuri şi benzi, a efectului volumului fazei mobile şi a coeficientului de repartiţie asupra separării picurilor şi benzilor. Deşi în principal se referă la utilizările în domeniul analitic se indică şi aplicaţii în chimia neanalitică — cu o semnificaţie la fel de importantă.

N. M. Karayannis (Amoco Chemicals Corporation, Naperville, S.U.A.), prezintă metoda cromatografică care foloseşte presiuni înalte pentru separarea gazelor (Gas Chromatography Under High Pressure).

Separarea substanţelor cu volatilitate redusă este anevoioasă pe calea cromatografiei în fază gazoasă, aceste substanţe (combinaţii organice cu greutate moleculară medie sau mare, oligomeri şi polimeri, majoritatea combinaţiilor anorganice) rezistînd la eluare prin tehnicile convenţionale. Klesper, Corwin şi Turner au utilizat prima dată presiuni înalte pentru a facilita eluarea combinaţiilor din această categorie. Se prezintă teoria procesului, precum şi diferite tipuri de aparate: cromatografe la presiuni înalte şi foarte înalte pînă la 2 000 atm, aparatul Kobayashi, Jentoft şi Gouw, cromatograful Done şi Guidon, diferite tipuri de detectoare. De asemenea, în articol se prezintă materialele folosite pentru coloană, gazele purtătoare, aplicaţiile analitice cele mai importante, precum şi utilizările pentru investigarea unor proprietăţi fizico-chimice, cum ar fi: studiul echilibrelor vapor-lichid la presiune înaltă, determinarea punctului de congelare a lichidelor care conţin gaze dizolvate, studiul amestecurilor de gaze drept eluenţi, determinarea coeficienţilor de repartiţie etc.

În articolul autorului Stephen G. Schulman (Universitatea din Florida Gainsville, S.U.A.) este prezentată problema efectelor de *p*H în spectroscopia de luminiscenţă moleculară (*p*H Effects In Molecular Luminescence Spectroscopy). Utilizarea practică a fluorometriei şi a fosforimetriei depind mult de proprietăţile protolitice ale soluţiei care se studiază, majoritatea substanţelor organice, mai ales cele de interes farmaceutic avînd proprietăţi acido-bazice. Se prezintă unele aspecte teoretice ale fluorescenţei şi ale fosforescenţei, în special cele legate de prototropismul moleculei.

Articolele nu sînt monografii lungi, detaliate, exhaustive, ci nişte prezentări succinte, la zi accentuîndu-se doar aspectele mai importante. Bibliografia, de asemenea, selectivă, dar reprezentativă, permite orientarea rapidă a cititorului în problemele esenţiale ale subiectului tratat.

▲ ▲ ▲

Antoaneta Marinescu şi Gh. Andonianţ:

Contribuţii privind coroziunea de contact a aluminiului eloxat

La alegerea materialelor de construcţie trebuie să se ţină seama de fenomenul de coroziune a ansamblurilor metalice.

La contactul a două sau mai multe metale cu potenţiale electrochimice diferite, scufundate într-un electrolit, apare fenomenul de coroziune de contact. Ca o consecinţă, metalele mai electronegative, în contact cu metalele mai electropozitive, se corodează cu viteze ce depăşesc substanţial viteza de coroziune a acestora în lipsa contactului [1, 2].

Coroziunea de contact poate apărea în cazul îmbinărilor executate din acelaşi metal, realizate prin sudură, nituire, înşurubare etc. sau cînd se îmbină metale care au fost tratate termic diferit. S-a demonstrat practic că în astfel de ansambluri metalice diferenţa de potenţial care poate să apară se datoreşte tensiunilor interne, modificărilor de structură internă a metalului, precum şi diferitelor cauze care determină eterogenitatea electrochimică a metalelor respective [2, 3].

Deoarece la asamblarea unei construcţii metalice, de cele mai multe ori se folosesc metale diferite, acoperiri galvanice, suduri, tratamente termice etc., care din punct de vedere electrochimic pot genera o diferenţiere a potenţialelor şi, deci, apariţia coroziunii de contact, este foarte necesară prevenirea uzurii premature a construcţiei metalice respective.

Studiile şi experimentările desfăşurate la ICTCM au avut drept scop studierea coroziunii de contact, care apare în cazul îmbinării dintre aluminiul 6063 anodizat şi diferite metale.

Experimentări

Probele pentru încercări s-au executat prin secţionarea profilelor din aluminiu 6063 extrudat şi îmbinat cu şuruburi autofiletante M4 (fig. 1).

Compoziţia chimică a aliajului de aluminiu 6063 este: Si = 0,2—0,6%; Mg = 0,45—0,9%; Cu = 0,1% Mn = 0,1%; Zn = 0,1%; Cr = 0,1%, Fe = 0,35%; Ti = 0,1%; Al = restul.

Pregătirea probelor înainte de îmbinare şi supunere la încercările de coroziune s-au efectuat prin acoperirea electrochimică a şuruburilor cu cadmiu, zinc, nichel-crom şi cupru-nichel-crom, iar a plăcuţelor de aluminiu 6063 prin anodizare. Grosimile straturilor depuse, precum şi aspectul iniţial sînt prezentate în tabela 1.

Acoperirile electrochimice s-au efectuat folosind tehnologii clasice. După îmbinarea plăcuţelor cu şuruburi, acestea au fost supuse încercărilor de coroziune.

Tabela 1

ACOPERIRI EFECTUATE ŞI GROSIMI DE STRAT

Denumirea piesei	Metal de bază	Felul acoperirii	Grosime μm	Aspectul iniţial
Plăcuţă	Aluminiu 6063	Peliculă oxidică	20	mat uniform.
Şurub M_4	Oţel carbon	Cadmiu pasivizat	21	lucios
Şurub M_4	Oţel carbon	Zinc pasivizat	48	lucios
Şurub M_4	Oţel carbon	Cupru-nichel-crom	30/12 0,5	lucios
Şurub M_4	Oţel carbon	Nichel-crom	42/0,5	lucios

Metode de încercare

În ceea ce priveşte testul de evaluare a coroziunii de contact, pînă în prezent în literatura de specialitate nu a fost propusă, încă, o metodă satisfăcătoare pentru determinarea curenţilor de coroziune, în cazul coroziunii de contact în condiţii atmosferice, rezultatele obţinute fiind susceptibile criticii, datorită erorilor de metodologie [2].

Astfel, cercetătorul american Compton [4] a studiat un număr considerabil de metale în contact,

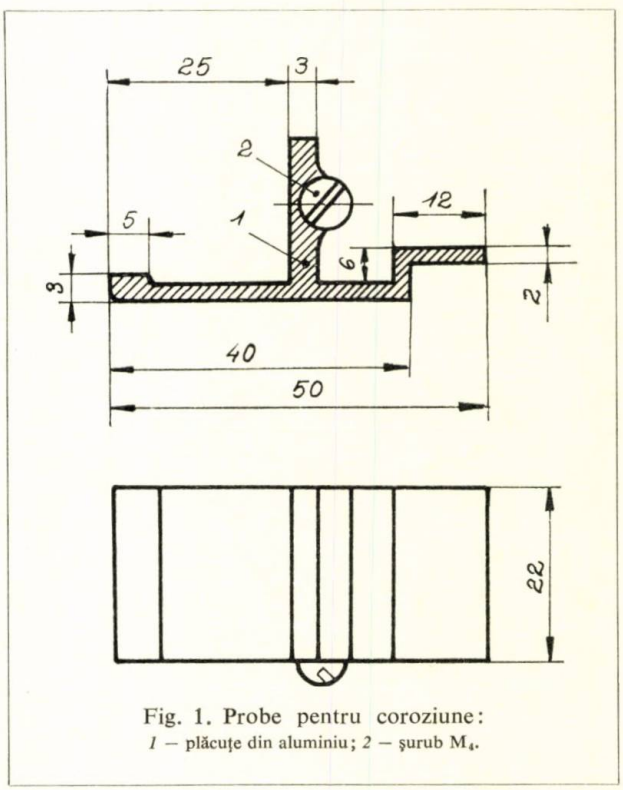


Fig. 1. Probe pentru coroziune:
1 — plăcuţe din aluminiu; *2* — şurub M_4.

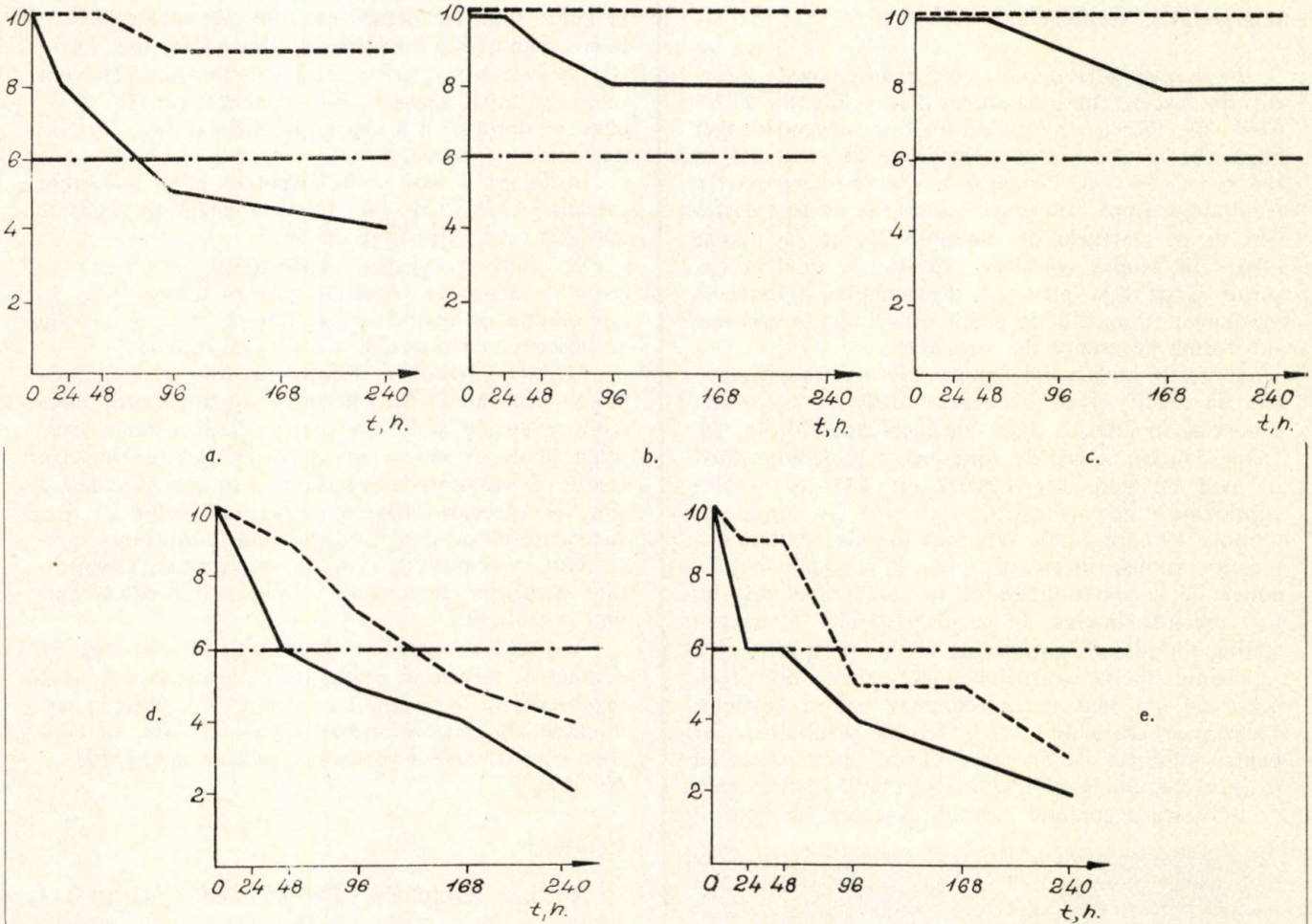


Fig. 2. Reprezentarea grafică a rezultatelor obţinute în mediu de ceaţă salină:
a — contactul aluminiului 6063 eloxat — oţel zincat ----- suport Al 6063 eloxat; —— şurub acoperit cu Zn; — · — limita admisibilă; *b* — contactul aluminiului eloxat — oţel cadmiat: — — — suport Al 6063 eloxat; —— şurub acoperit cu Cd; —— · —— limita admisibilă; *c* — contactul aluminiului 6063 eloxat — oţel inoxidabil austenitic; — — — suport Al 6063 eloxat; —— şurub din OL inox limita admisibilă; *d* — contactul aluminiului 6063 eloxat — oţel acoperit cu nichel crom; — — — suport Al 6063 eloxat; —— şurub acoperit cu Ni — Cr; —— · —— limita admisibilă; *e* — contactul aluminiului 6063 eloxat — oţel acoperit cu cupru-nichel-crom; — — — suport Al 6063 eloxat — şurub acoperit cu Cu—Ni—Cr; —— · —— limita admisibilă.

folosind o metodă originală, care constă în determinarea curentului care apare între două metale diferite, datorită existenţei între ele a unui spaţiu ocupat de hîrtie de filtru îmbibată cu electrolit.

Capătul hîrtiei de filtru se scufundă în vasul cu electrolit şi, datorită forţelor capilare, electrolitul se ridică în spaţiul dintre cele două metale.

Rezultatele sînt evident eronate, datorită modificării continue, a condiţiilor de acces al oxigenului la suprafaţa metalului, factor important pentru determinarea curentului de coroziune.

Din acest motiv, reacţia electrochimică decurge în spaţiul dintre metale, unde cinetica reacţiilor de electrod se modifică puternic, fiind vorba de condiţii specifice coroziunii în fantă.

O altă metodă, propusă de cercetătorul sovietic R o z e n f e l d [2], constă în studierea repartizării curentului pe suprafaţa elementului local, în cazul contactului a două metale; în acest caz, el foloseşte un montaj în care electrozii sînt cîte 30 de plăcuţe din cele două metale studiate, amplasate alternativ şi izolate între ele, suprafaţa de lucru fiind partea frontală a plăcuţelor. Nici această metodă însă, nu dă rezultate reale, deoarece apar forţe electromotoare şi curenţi chiar între plăcile aceluiaşi metal, datorită neomogenităţii structurale a acestuia, care determină, de fapt, modificarea polarizării electrozilor.

Rezultatele obţinute prin metodele de determinare a curentului de coroziune sînt aproximative atît datorită inconvenientelor proprii fiecărei metode, cît şi greutăţile reproducerii totale a condiţiilor de funcţionare a construcţiilor metalice respective. În plus ele necesită de cele mai multe ori verificări suplimentare în condiţii naturale de coroziune [2, 5].

Pentru a scurta durata încercărilor de coroziune în condiţii naturale, există posibilitatea de a se efectua încercări de laborator prin reproducerea diferiţilor parametri de coroziune specifici mediului natural studiat şi accelerarea lor voită.

În studiile şi experimentările efectuate la ICTCM s-au folosit următoarele metode de laborator: metoda Corrodkote şi încercarea în mediu de ceaţă salină, care au permis cu destulă siguranţă prevederea comportării la coroziunea de contact a metalelor studiate.

Datorită faptului că ele nu au putut să reproducă în totalitate complexitatea climatului natural, rezultatele obţinute sînt în prezent controlate şi comparate cu încercări în condiţiile naturale de exploatare.

Interpretarea rezultatelor

Încercarea în mediu de ceață salină. Aceste încercări au fost executate conform indicațiilor din STAS 6744—63. Piesele de încercat au fost suspendate una lîngă alta cu un unghi de înclinare de circa 15° în raport cu verticala. Pentru o mai bună interpretare a rezultatelor după 10 cicluri, șuruburile au fost desfăcute de pe plăcuțele de aluminiu eloxat, făcîndu-se observații asupra coroziunii locului de contact (pe șurub și pe fața plăcuței). Rezultatele obținute la încercarea în mediu de ceață salină sînt prezentate sub formă de grafice de coroziune.

În aceste grafice sînt reprezentate pe abscisă duratele de studiu și pe ordonată stările de coroziune observate în diferite stadii ale încercării (24, 48, 96, 168 și 240 h). Stările de coroziune sînt definite după un cod de notație (AFNOR nr. FD—A—91020) cuprinzînd 6 note: 10; 8; 6; 4; 2; și 0. S-a considerat că nota 10 corespunde la starea inițială nealterată a pieselor supuse încercării; nota 0 corespunde prin convenție la starea-limită de la care coroziunea nu mai prezintă interes. În cazul particular al acestui studiu, s-a admis că starea de coroziune notată cu 6 reprezintă limita coroziunii acceptabile. Se precizează că s-a luat în considerație pentru șuruburi coroziunea „capului" și a „filetului șurubului", iar pentru suportul de aluminiu eloxat zona localizată în jurul capului și al filetului șurubului (adică zona de influență a cuplului galvanic format). În figura 2 se redau graficele pentru cazurile cele mai reprezentative. Din aceste diagrame se observă în toate cazurile o accelerare puternică a coroziunii asupra elementului anodic al ansamblului, elementul catodic avînd chiar tendința de a fi mai puțin corodat decît în mod normal.

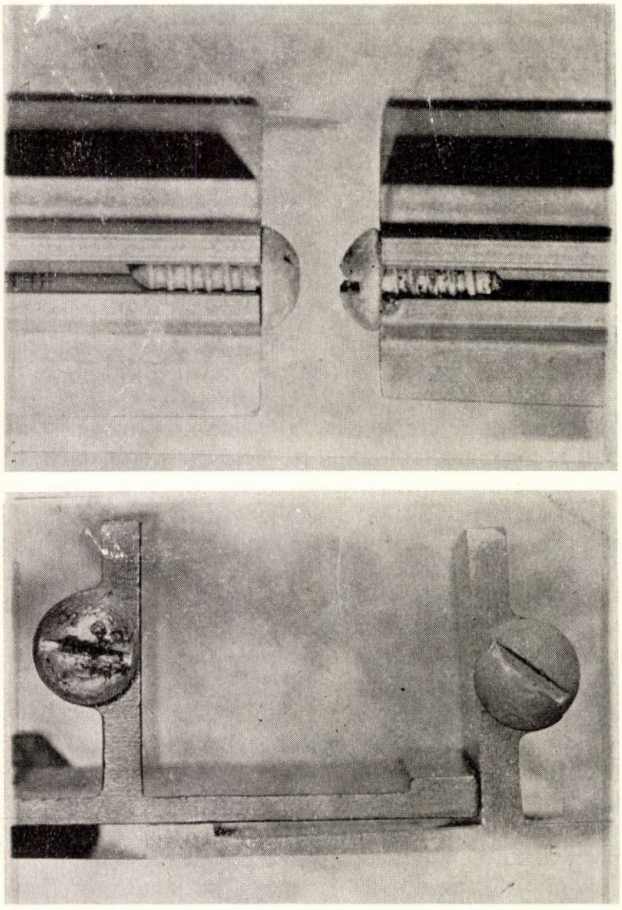


Fig. 3. Probe la încercarea în ceață salină 240 h pentru îmbinări aluminiu 6063 eloxat cu cupru-nichel-crom și, respectiv, cu cadmiu.

În figura 3 este redat aspectul unui ansamblu metalic (Al6063/Cu—Ni—Cr și Al6063/Cd) supus la acțiunea ceții saline timp de 240 h.

Se constată, evident, coroziunea accentuată în cazul contactului Al6063 eloxat-Cu—Ni—Cr, în comparație cu contactul cu cadmiu, în care caz nu se observa nici o modificare a stării inițiale.

Metoda Corrodkote. Datele obținute prin metoda Corrodkote au evidențiat faptul că acoperirile electrolitice cu Zn și Cd pe oțel asigură o bună rezistență la coroziune, a ansamblului. Se menționează faptul că rezistența la coroziune a acoperirilor de Cd sînt, în oarecare măsură, superioare celor de Zn. Aceste rezultate dau indicații pentru utilizarea contactului în atmosferă rurală și industrială. Comportare asemănătoare au și ansamblurile aluminiu eloxat-oțel inoxidabil.

În cazul acoperirilor de Ni—Cr, coroziunea de contact se manifestă destul de puternic. Acest lucru se observă în toate cele trei cicluri cît a durat determinarea. În cazul acoperirilor Cu—Ni—Cr, se constată o accentuare a coroziunii față de acoperirile cu Ni—Cr.

Concluzii

Analiza rezultatelor obținute confirmă efectul coroziunii de contact asupra ansamblului metalic experimentat. Pe baza datelor disponibile se poate afirma că efectele distructive ale coroziunii de contact sînt deosebite în cazul contactului Al 6063 cu acoperiri de Ni—Cr și, mai ales, cu cele de Cu—Ni—Cr.

Este evident că aceste contacte nu pot fi admise în nici una din condițiile atmosferice de exploatare.

În schimb, la contactul Al 6063 cu piese cadmiate și cu piese din oțel inoxidabil, nu se observă efecte vizibile de coroziune.

În concluzie, se precizează că contactul aluminiului 6063 cu oțelul cadmiat prezintă cea mai mică valoare a intensității curentului de coroziune, deci este o îmbinare admisă din punctul de vedere al rezistenței la coroziune în atmosferă industrială, rurală și marină și poate înlocui cu succes ansamblul Al eloxat-OL inoxidabil.

Rezultatele acestei lucrări se aplică în prezent pe scară industrială în cadrul Uzinei de prelucrare a aluminiului-Slatina, unde au fost înlocuite șuruburi din oțel inoxidabil din import cu șuruburi cadmiate, folosite pentru îmbinarea tîmplăriei metalice confecționate din profile de Al 6063 eloxat, fapt care se concretizează printr-o eficiență economică deosebită.

Bibliografie

1. Uhlig, H. În: Corrozia metallov (trad. din germană) Moscova Metallurghia 1968.
2. Rozenfeld, I. L. *Corrozia, i zaşcita metallov,* Moscova, Metallurghia, 1970.
3. Wernick, S. și Pinner, R. *Surface treatment and finishing of aluminium and its alloys* R. Draper LTD, England, 1956.
4. Compton, K. G. ș.a. În: Corrosion 1955 **11**, nr. 9, p. 35.
5. Brouwer, H. În: Industr. & Eng. Chem. **50**, nr. 4, 1958, p. 9.

✧ ✧ ✧ ✧

Lucia M. Bogdan şi Lucreţia Schmidt

Metodă de laborator pentru determinarea rezistenţei la acţiunea agenţilor chimici pentru protecţii anticorosive

În lupta împotriva coroziunii, în industrie, se aplică astăzi diferite metode. Una dintre acestea este folosirea straturilor protectoare de natură metalică sau nemetalică.

În industria chimică se aplică curent protecţia materialelor prin emailare anticorosivă, cauciucare, sau aplicarea de materiale plastice.

Pentru determinarea stabilităţii în timp a emailului-vitros, se efectuează verificări de rezistenţă la coroziune în cadrul laboratorului uzinei care fabrică şi aplică acest produs anticorosiv.

Metoda de verificare în fază de laborator, care se foloseşte în mod curent, pentru controlul rezistenţei emailului-vitros la acţiunea soluţiei apoase de acid clorhidric 20,4% (amestec azeotrop) la fierbere, este standard. Metoda permite să se determine într-o singură operaţie rezistenţa emailului-vitros în fază lichidă şi gazoasă a acidului clorhidric, prin folosirea aparatului din figura 1.

Garnitura anticorosivă folosită este, în general, confecţionată din cauciuc sau azbest, protejat cu un manşon din teflon.

În funcţie de condiţiile industriale, pentru care este destinată protecţia cu email-vitros, metoda permite determinarea comportării la coroziune a acestui material şi faţă de alţi agenţi corosivi acizi (cu excepţia mediilor ce conţin acid fluorhidric), la diferite concentraţii şi temperaturi.

Metoda permite, de asemenea, ca, pe lîngă soluţiile acide să se execute verificări şi la substanţe organice, soluţii de săruri şi amestecuri cu *p*H sub 7.

Epruvetele folosite sînt sub formă de discuri, emailate pe o singură faţă, care se montează cu emailul spre interiorul cilindrului de sticlă al aparatului.

Anterior montării, epruvetele se controlează ca protecţia să nu prezinte defecte (cu înaltă tensiune), se curăţă şi se degresează. Înainte şi după supunerea epruvetelor la coroziune, ele se cîntăresc la balanţa analitică prin alternanţă cu uscare în etuvă, pînă prezintă masă constantă.

În timpul determinării rezistenţei la coroziune se înregistrează şi se urmăreşte permanent temperatura menţinută, prin intermediul unui reostat montat în serie cu rezistenţa-manta de încălzire a aparatului.

Rezultatele se exprimă prin pierderea de masă pe unitatea de suprafaţă şi unitatea de timp, (mg/cm². h).

$$V_k = \frac{G}{S \cdot t}$$

unde:

G este diferenţa dintre masa iniţială şi finală a discurilor emailate, mg;

S — suprafaţa probei supusă acţiunii agentului corosiv, cm²;

t — timpul de menţinere sub acţiunea agentului corosiv, ore.

În funcţie de greutatea specifică a emailului, se poate calcula coroziunea şi în mm/an.

Această metodă de verificare, standardizată în alte ţări pentru controlul rezistenţei la acţiunea soluţiei de acid clorhidric a emailului-vitros anticorosiv, a fost experimentată de autori şi folosită în prezent în mod curent şi la verificarea altor tipuri de protecţii

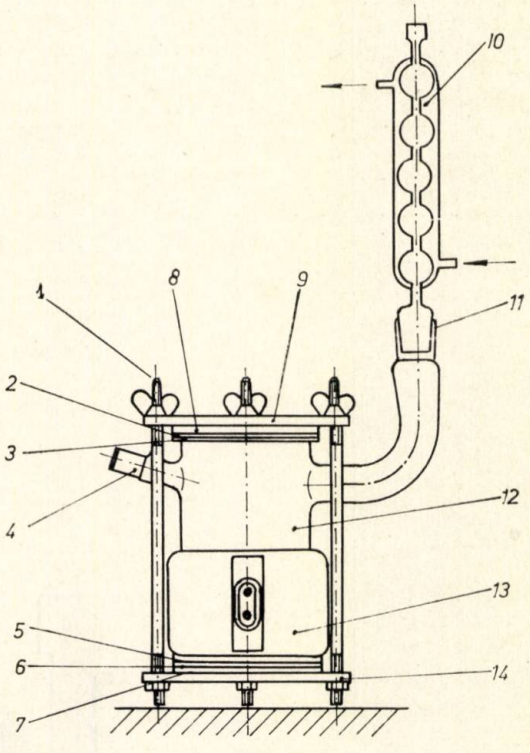


Fig. 1:

1 — şurub de strîngere; *2* — epruvetă sub formă de disc; *3* — garnitură anticorosivă; *4* — ştuţ pentru termometru; *5* — garnitură anticorosivă; *6* — epruvetă sub formă de disc; *7,8* — inel de asbest; *9,14* — placă metalică; *10* — refrigerent cu reflux; *11* — îmbinare şlefuită; *12* — cilindru de sticlă; *13* — rezistenţă electrică pentru încălzire

anticorosive destinate utilajului chimic, cum sînt: protecția cu elastomeri și materiale plastice simple sau armate cu fibră de sticlă.

În aceste cazuri, epruvetele sînt tot discuri:

— pentru elastomeri, discuri din oțel protejate pe suprafață cu cauciuc sau ebonită;

— pentru materiale plastice, discurile sînt confecționate chiar din acest material.

Suprafețele supuse coroziunii sînt cele confecționate din materialul anticorosiv de verificat. Înainte de supunerea la probă, și în acest caz este obligatoriu să se determine lipsa defectelor.

La elastomeri și materiale plastice, după cum este cunoscut, aprecierea rezistenței la coroziune se face și prin determinarea modificării caracteristicilor fizice și a dimensiunilor.

Folosind această metodă, determinarea se poate executa cu un singur tip de epruvete.

Prin metoda experimentată, la protecțiile anticorosive cu elastomeri și la materiale plastice simple sau armate cu fibră de sticlă, pe lîngă determinarea modificării aspectului și a masei (efectuate la email-vitros), se verifică în plus modificarea durității și a grosimii. Pentru materiale plastice armate se pot decupa epruvete din placa supusă la coroziune, pentru verificarea și a altor caracteristici fizico-mecanice, în scopul comparării cu cele ale materialului inițial.

Avantajele importante oferite de această metodă de laborator sînt următoarele:

— reproducerea condițiilor de coroziune din utilajele industriale în fază de laborator, cu posibilitatea reglării temperaturii pînă la punctul de fierbere la presiunea atmosferică;

— determinarea concomitentă a comportării protecției anticorosive în fază lichidă și de vapori;

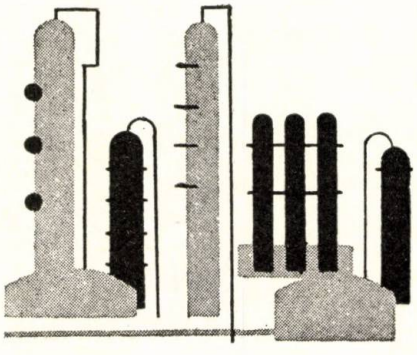
— posibilitatea determinării cantitative a modificărilor ce au loc asupra protecției anticorosive sub acțiunea agenților chimici, la diferite concentrații și temperaturi;

— simplitatea aparaturii și a condițiilor de urmărire și reglare.

La temperaturile superioare celei ale mediului ambiant și pînă la bariera punctului de fierbere la presiune atmosferică, se consideră că metoda prezentată este cea mai adecvată controlului, în experimentarea și cercetarea protecțiilor anticorosive destinate utilajelor chimice.

Bibliografie

1. * * * În: Buletin de l'institut de l'émail vitrifé, **16**, nr. 39 bis, p. 4–5.
2. * * * În: I.T.E. – 02 Appareil destiné a l'essai de resistance de l'email aux liquides acides au neutres et a leur vapeur (Aparat destinat încercării rezistenței emailului la lichide acide sau neutre și la vaporii lor).
3. * * * Din 51157 Prufüng von Email-Bestimmung der beständigkeit gegen kochende Salzsäure (Verificarea emailului-Determinarea rezistenței la acid clorhidric la fierbere), ed. 1959.
4. * * * STAS 6339-61 Materiale plastice-determinarea rezistenței la acțiunea agenților chimici, 1961.



A. Ciupiţoiu, V. Vasilescu şi Cr. Oprescu

DETERMINAREA 3,5-DINITRO-*o*-TOLUAMIDEI PRIN SPECTROMETRIE I.R.

Utilizarea pe scară largă a 3,5-dinitro-*o*-toluamidei (DNOT), denumită şi Zoalen, drept unul dintre cei mai eficienţi anticoccidiali pentru regnul animal a ridicat problema găsirii unor metode cît mai sensibile şi rapide de analiză a acestui produs.

În literatura de specialitate sînt menţionate o serie de metode chimice sau fizico-chimice folosite în scopul determinării 3,5-dinitro-*o*-toluamidei. Cel mai des utilizate sînt metodele colorimetrice ce au la bază formarea unui complex de culoare roşie a DNOT în prezenţa dimetilformamidei şi 1,3-propandiamină [1—5], etilendiamină [6, 7] sau monometilamină [8]. Deoarece DNOT este insolubil în apă s-a încercat o gamă largă de solvenţi organici, acetonă, alcool etilic, tetrahidrofuran, acetonitril, piridină, în scopul dizolvării produsului [9, 10]. Colorimetrarea complexului a fost efectuată la 560 m μ. În scopul măririi rezoluţiei metodelor colorimetrice s-a încercat totodată automatizarea acestor analize prin folosirea unor tehnici speciale[11].

S m i t h şi colaboratorii [12] au aplicat cromatografia pe hîrtie în scopul separării DNOT de o serie de produşi secundari şi identificării acestora. În tabela 1 sînt indicate valorile R_F obţinute pentru diferiţi developanţi şi metode de detecţie pentru 3,5-dinitro-*o*-toluamidă.

De asemenea s-au mai utilizat metode polarografice [16, 17], metode radiochimice [18] şi mai recent tehnica cromatografiei în strat subţire [19, 20].

Încercările de determinare a conţinutului de DNOT prin metode chimice, efectuate de autori nu au dus la rezultate pozitive, date fiind erorile mari şi lipsa de reproductibilitate, obţinute. Aceasta s-a datorat prezenţei impurităţilor de 3,5-dinitro-*o*-toluat de metil (DNTM) şi a mononitrotoluamidei (MNT), care constituie produşi intermediari ai sintezei DNOT. Prezenţa acestor compuşi a fost pusă în evidenţă prin cromatografierea pe coloană de alumină a produsului impur şi înregistrarea spectrelor I.R. ale fracţiilor eluate.

Celelalte metode prezentate, deşi sînt mai sensibile, necesită o tehnică laborioasă, fapt care implică un timp mai îndelungat de analiză.

Lucrarea de faţă se ocupă cu stabilirea unei metode de analiză a DNOT prin spectrometrie I.R. Principiul metodei constă în înregistrarea spectrului I.R. a

Tabela 1

DETERMINAREA DNOT PRIN METODA CROMATOGRAFIEI PE HÎRTIE. VALORILE R_F PENTRU DIFERIŢI DEVELOPANŢI ŞI METODE DE DETECŢIE

Nr. crt.	Faza mobilă	Raportul volumetric al componentelor fazei mobile	Metoda de identificare	Culoare	R_F	Bibliografie
1	Alcool *n*-butilic NH_4OH concentrat	100:25	a b c	portocaliu-roşu galben verde	0,80	13, 14, 15, 12
2	Cloroform-soluţie apoasă 40% monometilamină	230:30	b c d	galben verde roşu	0,88	10, 12, 15
3	Alcool etilic — H_2O NH_4OH concentrat	80:16:4	a b d	portocaliu-roşu galben roşu	0,81	10, 12, 13, 14, 15
4	Alcool *n*-butilic-alcool etilic — NH_4OH concentrat $2H_2O$	40:10:15:45	c d e	verde roşu verde	0,86	10, 12
5	Alcool izoamilic NH_4OH concentrat	90:10	e f	verde —	0,82	12

a — soluţie 10 g $SnCl_4$ — 25 ml HCl conc. 100 ml apă; după uscare expunere la vapori de Br.
b — soluţie 10 g $SnCl_4$ — 25 ml HCL conc. 100 ml apă; după uscare tratare cu o soluţie 1 g *p*-dimetil aminobenzaldehidă — 30 ml EtOH — 180 ml *n*-BuOH
c — soluţie 10 ml 2N MeONa în MeOH — 90 ml DMF
d — soluţie 50% 1,3-diaminopropan în DMF
e — soluţie 10 ml hidroxitetrametilamoniu 10% — 90 ml DMF
f — absorbţie UV la 254 nm.

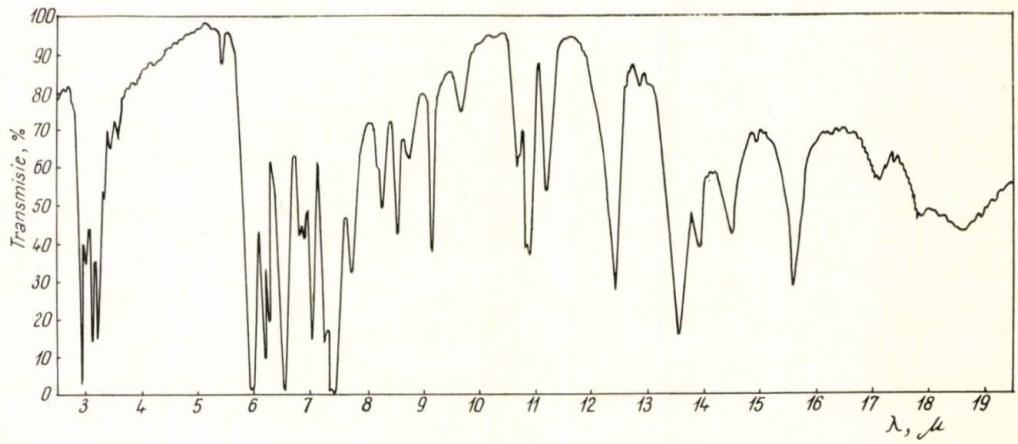


Fig. 1. Spectrul I.R. al DNOT efectuat în pastilă de KBr.

DNOT solvit în acetonă, alegîndu-se ca bandă analitică banda de la 12,45 μ (fig. 1). Prin utilizarea acetonei ca mediu de dizolvare se elimină total MNT aceasta fiind insolubilă în solventul ales. Din figura 2 se remarcă că benzile esterului (DNTM) nu interferă cu cele ale DNOT, lucru care implică o substanțială precizie a analizei.

Înregistrarea spectrelor s-a făcut prin tehnica compensării. Alegerea acestei tehnici a fost determinată de solubilitatea redusă a DNOT și absorbția relativ mare a acetonei.

Aparatura folosită

Înregistrările au fost efectuate cu un spectrofotometru I.R. E. Leitz G. III Wetzler, cu dublu fascicul și cuve cu ferestre de clorură de sodiu cu o grosime de strat de 0,3 mm.

Condiții de lucru

Rețeaua III (2,5—19 μ), înregistrîndu-se domeniul cuprins între 11,5 și 13 μ, cu o viteză de înregistrare de 2,4 min/μ, avînd programul de fantă 3 (corespunzător unei fante mecanice de 1,18 mm), amplificarea 2,4 și atenuarea 5.

Trasarea curbei de calibrare

Pentru operația de calibrare s-au folosit etaloane de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 și 1,2 g DNOT în 25 ml acetonă obținute prin diluarea unor concentrații cunoscute de 1,3-dinitro-*o*-toluamidă în acetonă. Înregistrarea spectrelor s-a executat în domeniul 11,5—13,0 μ, (fig. 3), folosindu-se o cuvă cu acetonă în fascicul de referință.

Valoarea absorbanțelor corespunzătoare maximului de absorbție de la 12,45 μ a fost calculată față de minimul de absorbție de la 12,10 μ·A = $A_{12,5\mu}$ — —$A_{12,10\,\mu}$ Grosimea celulei a fost măsurată cu precizie după formula $d = \frac{Z}{2}\frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$, în care Z reprezintă numărul de franje de interferență pe intervalul λ_1—λ_2, iar λ_1 și λ_2 — lungimea de undă maximă respectiv minimă în μ.

În figura 4 este trasată curba de calibrare $E = f(C_{DNOT})$, conform rezultatelor obținute din figura 3.

Pentru ca această curbă să poată fi folosită în bune condiții și pentru grosimi apropiate de 300 μ, valoarea citită a absorbanței se amplifică cu factorul $\frac{300}{d}$. În felul acesta valoarea $\frac{300}{d}A$ reprezintă absorbanța calculată pentru valoarea fixă de 300 μ pentru grosimea celulei.

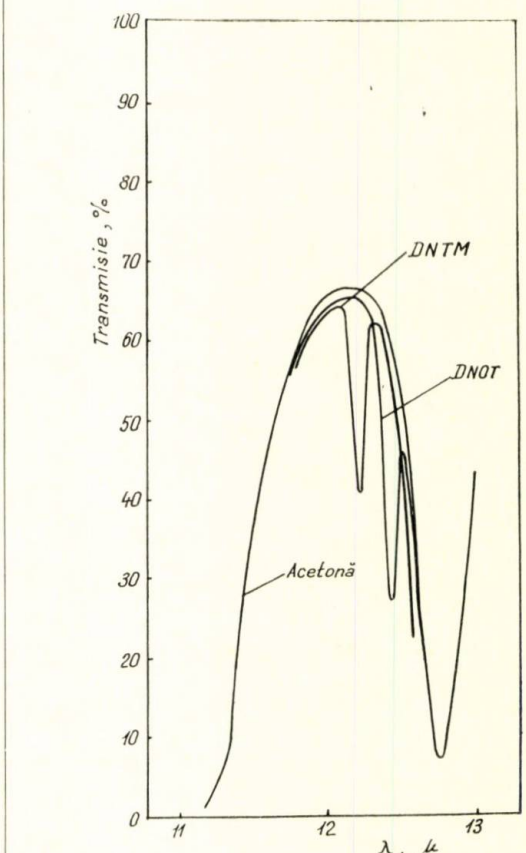


Fig. 2. Spectrele I.R. ale DNOT și DNTM efectuate în solvent, acetonă.

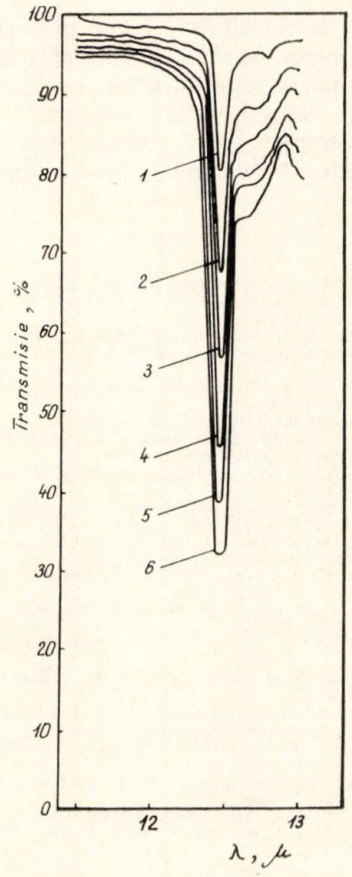


Fig. 3. Variaţia transmisiei în funcţie de conţinutul de DNOT:

1 — 0,2 g; *2* — 0,4 g; *3* — 0,6 g; *4* — 0,8 g; *5* — 1,0 g; *6* — 1,2 g (cantitatea de DNOT este raportată la 25 ml de solvent).

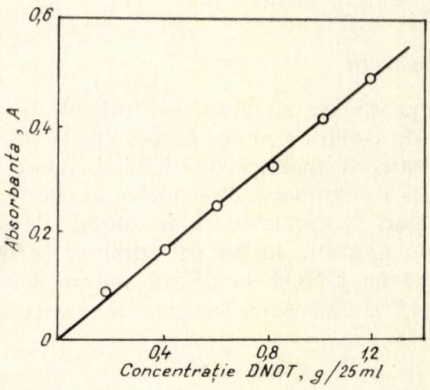


Fig. 4. Curba de calibrare pentru dozarea DNOT prin spectrometrie I.R.

Discuţii

După cum s-a mai amintit DNOT este impurificată cu 3,5-dinitro-*o*-toluat de metil, o purificare extrem de avansată nefiind întotdeauna necesară. În scopul determinării limitelor de influenţă asupra determinărilor analitice s-au efectuat o serie de amestecuri sintetice DNOT-DNTM care au fost apoi analizate. Interpretarea rezultatelor a dus la concluzia că în intervalul de 0—50% conţinut de DNTM în amestec nu se observă o influenţă sensibilă, curba de calibrare putînd fi folosită fără introducerea unei erori suplimentare faţă de eroarea de analiză.

Din analiza spectrului I.R. a DNOT efectuat în pastilă de KBr (fig. 1) şi cel efectuat în solvent acetonă (fig. 2) se remarcă faptul că banda situată la 12,45 μ suferă o foarte uşoară deplasare în cazul din urmă.

Tabela 2

CALCULUL ERORILOR PENTRU DOZAREA DNOT PRIN METODA SPECTROMETRIEI I.R.

Conţinut, % DNOT (A)	Nr. de probe analizate				
	100	96,0	94,9	86,3	50
Număr de determinări efectuate	5	9	5	5	5
Conţinut mediu de DNOT găsit, % (X)	99,8	96,2	95,3	85,8	50,3
S^2	0,220	0,361	0,590	0,502	0,353
S	0,469	6,600	0,768	0,823	0,592
S_x	0,210	0,201	0,388	0,368	0,223
t	1,490	0,332	0,310	0,625	0,503
	0,312	0,066	0,515	0,223	0,112
Exprimarea rezultatului, % DNOT	99,8	96,2	95,3	85,8	50,3
	±0,312	±0,066	±0,515	±0,223	±0,112
t_{exp}	0,953	0,995	1,121	1,358	1,342
$t_{k,95\%}$	2,780	2,231	2,780	2,780	2,780

Dispersia selecţiei $S^2 = \sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - x)^2/(n-1)$

Eroarea medie pătratică $S = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - x)^2 / \sqrt{(n-1)}}$

Eroarea medie pătratică a mediei de selecţie $S_{\overline{X}} = S/\sqrt{n}$

Interval de încredere $\sum = t \cdot S_{\overline{X}}$ $t = |(X - x)| / S$

$t_{exp.} = |A - X| / S_{\overline{X}}$

Acest lucru se datorește prezenței acetonei, efect întîlnit și în alte cazuri.

Modul de lucru

Din proba de analizat se cîntăresc 0,8 g cu o precizie de 0,0001 g și se dizolvă în 25 ml acetonă. Se înregistrează apoi spectrul I.R. al soluției obținute în aceleași condiții ca și etaloanele. Se citește valoarea absorbanței, se recalculează în modul descris anterior și cu ajutorul curbei de calibrare se determină conținutul de DNOT în 25 ml soluție. Cu ajutorul relației (1) se calculează conținutul procentual.

$$A = \frac{\alpha}{G} \cdot 100,$$

în care:

A este DNOT găsit în probă, g%;
α — DNOT găsit în 25 ml soluție, g;
G — cantitatea de probă luată în lucru, g.

În tabela 2 sînt prelucrate statistic rezultatele obținute experimental pentru diferite amestecuri DNOT — DNTM. Se remarcă faptul că pe întregul domeniu de concentrații investigat $t_{exp} < t_k \cdot 95\%$, iar media de selecție nu este afectată de nici o eroare sistematică. Ca urmare pentru numărul gradelor de libertate ($k = 4$) și nivelul de semnificație ($Q = 0,05$) alese, curba cea mai probabilă se suprapune peste cea teoretică și deci metoda de analiză propusă este suficient de exactă.

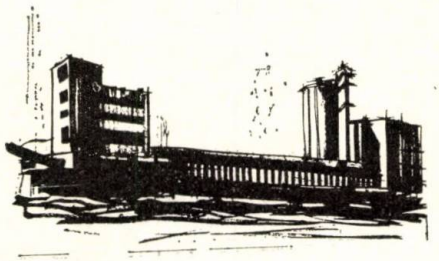
Concluzii

Metoda de dozare a DNOT prin spectrometrie I. R. este simplă, rapidă, permițînd obținerea unor rezultate bune și reproductibile, analiza unei probe de cinci ori consecutiv fiind suficientă.

Erorile obținute sînt de ordinul celor obișnuite în analiza spectrometrică, nedepășind valori de 1%.

Bibliografie

1. Smith, G. N. Anal. Chemistry, **32**, 1960, p. 32.
2. Smith, G. N., Thiegs, B. V. și Swank, M. G. J. Agr. Food. Chem., **9**, 1961, p. 197.
3. Gunter, Z. Analytical methods for Pesticides, Plan Growth, Regulatores and Food Additives Academic Press, New York and London, vol. **III**, 1964, p. 221.
4. Thiegs, B. V., Smith, G. N. și Bevirt, J. L. J. Agr. Food. Chem. **9**, 1961, p. 201.
5. * * * Anon. Fed. Regis. 06, 1968, **33** (217) 16272-3.
6. Getzendauer, M. E. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **43**, 1960, p. 287; **44** (1961, p. 18; 45, 1962, p. 294).
7. Getzendauer, M. E. Official Methods of Analysis A.O.A.C. 9th ed., 1960, p. 87.
8. Smith, G. N. J. Agr. Food. Chem. 8, 1960, p. 224.
9. Thiegs, B. V. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **49**, 1966, p. 708.
10. Smith, G. N. și Swank, M. G. Anal. Chem. 32, 1960, p. 978.
11. * * * J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **52**, 1970, p. 93.
12. Smith, G. N., Thiegs, B. V. și Ludwig, P. D. J. Agr. Food. Chem. **11**, 1962, p. 251 și p. 247.
13. Glazko, A. J., Dell, W. A. și Rebslock, M. G. J. Biol. Chem. **138**, 1950, p. 679.
14. Smith, G. N. și Woriel, C. S. Arch. Biochem. Biophys. **28**, 1960, p. 1.
15. Bratton, A. G. și Marshall, E. K. J. Biol. Chem. **147**, 1959, p. 537.
16. Daftsios, A. G. și Schall, E. F. Journal Paper N. 1800 — Purdue Univ. Agricultural Experiment Section, 1963.
17. Daftsios, A. G. și Schall, E. D. J. Agr. Offic. Anal. Chem. **45**, 1962, p. 291.
18. Smith, G. N., Thiegs, B. V. și Ludwig, P. D. J. Agr. Food. Chem. **11**, 1962, p. 253.
19. Kaapstein, H. Z. Anal. Chem. **217**, (3), 1966, p. 181.
20. Anthowiak, J. J. și Spatorico, A. L. J. Cromatogr. **29**, (1), 1967, p. 277.



G. Baiulescu şi S. Popescu

DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ A CODEINEI

Pentru determinarea codeinei se cunosc o serie de metode. Metodele colorimetrice şi spectrofotometrice necesită în majoritatea cazurilor extracţii şi ele se aplică în domenii restrînse, şi anume pe cantităţi mici de codeină, fără a putea determina gradul de puritate [1—12].

Metodele volumetrice prin titrare cu $HClO_4$ nu dau rezultate concludente, obţinîndu-se valori nereproductibile şi foarte diferite [13—24].

În lucrarea de faţă se propune o metodă polarografică de determinare a codeinei.

Principiul metodei

Codeina este un alcaloid de mare importanţă, avînd o largă utilizare ca medicament cu caracter sedativ şi făcînd parte din principalele produse ale industriei farmaceutice, lucru care a impus căutarea unei metode analitice de dozare cantitativă.

Metoda polarografică a condus la rezultate concludente, avînd avantajul unei bune reproductibilităţi, nefiind necesară o prelucrare specială, iar determinarea putînd fi socotită extrem de economică, rapidă şi exactă.

Impurităţi, ca: morfina, heroina, fenilbarbitalul, glucoza, lactoza şi amidonul nu împiedică sau nu influenţează mersul analizei, astfel că reducerea nitroderivatului obţinut se desfăşoară în condiţii optime de înregistrare.

Reactivi

— Acid azotic conc. p.a.
— NH_4OH sol. 1:1
— NH_4OH sol. conc. p.a.
— Sulfit de sodiu soluţie saturată
— Soluţie 0,5% de gelatină
— Soluţie standard de codeină p.a.

Soluţie standard de codeină

Se cîntăreşte 0,1 g codeină p.a. şi se introduce într-un balon cotat de 100 ml. După o uşoară umectare se adaugă 20 ml HNO_3 1:1, lăsînd să se dizolve în totalitate, apoi se aduce la semn cu apă distilată şi se omogenizează bine (1 ml sol. etalon = 1 mg codeină).

Aparatura

Determinările au fost efectuate la polarograful LP 60, avînd drept anexă un înregistrator tip Sefram-Graphispot cu sensibilitatea maximă de 0,25 μ A.

La bornele înregistratorului Sefram s-a legat un condensator electrolitic de 180 μ F, capacitate necesară la micşorarea oscilaţiilor de curent în perioada de formare şi de desprindere a picăturilor de mercur.

S-a folosit drept electrod picător o capilară de 0,07 mm, stabilindu-se viteza de curgere a mercurului la o picătură în 3 s.

Modul de lucru

Se cîntăreşte circa 0,1 g probă şi se introduce într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 20 ml HNO_3 1:1 pentru dizolvare, iar după ce soluţia a devenit clară se aduce la semn cu apă distilată.

Se agită puternic de cîteva ori, iar după omogenizare se pipetează 5 ml soluţie, care se introduce într-un balon cotat de 50 ml. În prezenţa hîrtiei indicatoare roşu de Congo se neutralizează cu NH_4OH 1:1 pînă cînd hîrtia albastră (în mediu acid) virează spre culoarea iniţială roşie (în mediu bazic).

Se adaugă un exces de 5 ml NH_4OH conc., 1 ml soluţie saturată de sulfit de sodiu şi 1 ml soluţie gelatină 0,5%, agitîndu-se după fiecare reactiv introdus în probă. Se aduce la semn cu apă distilată şi se omogenizează bine.

Fie imediat sau în decurs de 24 de ore se polarografiază la potenţialele cuprinse între —0,45 V şi —0,58 V.

Probele se înregistrează în raport cu un etalon prelucrat în condiţii identice.

Formula după care se calculează rezultatele determinărilor este dată de raportul:

$$\% C = \frac{I_p \cdot C_{et}}{I_{et} \cdot G} \cdot 100,$$

în care:

C este concentraţia probei;
I_p — înălţimea treptei probei, mm;
I_{et} — înălţimea treptei etalonului, mm;
C_{et} — concentraţia etalonului, mg/ml;
G — greutatea probei luată în lucru, g.

Concluzii

1. Metoda este reproductibilă, iar rezultatele nu au prezentat erori care să depăşească ± 3%. De altfel, acest lucru este confirmat atît de curbele de etalonare, ale căror înălţimi respectă proporţionalitatea corespunzătoare (fig. 1), cît şi de determinările

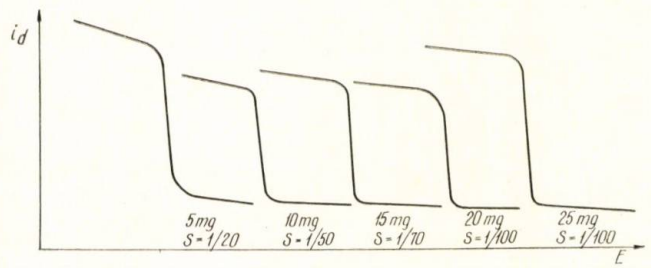


Fig. 1. Curba de calibrare polarografică a codeinei.

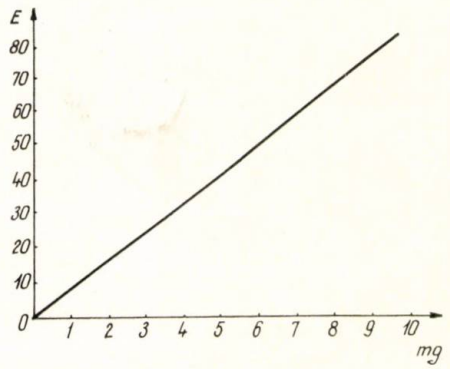


Fig. 2. Curba de calibrare colorimetrică a codeinei:
1ml soluție-etalon = 1mg codeină.

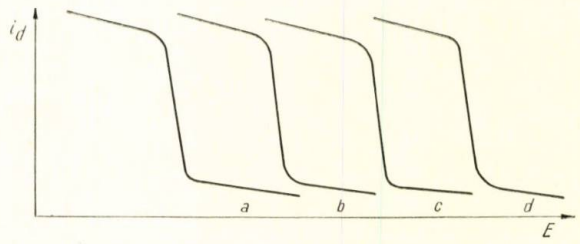


Fig. 3. Curbele polarografice ale codeinei conținînd impurități în raport de 1:1:
a — etalon codeină; *b* — codeină + morfină; *c* — codeină + heroină; *d* — codeină + fenilbarbital (luminal).

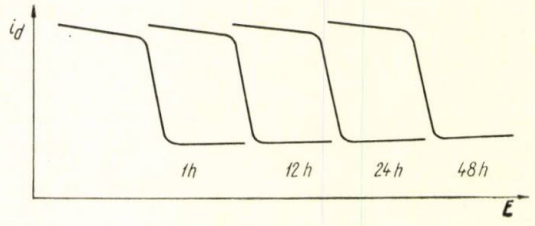


Fig. 4. Curbele polarografice ale codeinei înregistrate la diferite intervale de timp.

codeinei din pastilele de codenal, prin metoda polarografică și comparativ colorimetrică.

2. Metoda colorimetrică prezintă o curbă liniară tipică (fig. 2) și s-a aplicat chiar pe probele prelucrate pentru înregistrarea polarografică, creînd astfel avantajul verificării rezultatelor prin ambele metode în același mediu (tabela 1).

Tabela 1

Lot	Polarografic, g	Colorimetric, g
I	0,0103	0,0101
II	0,0102	0,0102
III	0,0105	0,0104
IV	0,0116	0,0108

Determinările s-au efectuat la un fotocolorimetru Pulfrich-Zeiss cu dispozitiv de citire automată Elfo, folosind cuva de 1 cm și filtru violet a cărui lungime de undă este $\lambda = 450$ nm (fig. 2).

Metoda colorimetrică nu este specifică și deci nu se poate aplica decît în cazul determinării codeinei ca atare existentă în cantități mici.

3. Impurități, ca: morfină, heroină, fenilbarbital etc. (fig. 3) nu deranjează mersul determinării polarografice.

4. Prin înregistrare la diferite intervale de timp, s-au obținut curbe similare, iar în 48 de ore nu s-a constatat nici o modificare asupra înălțimii treptelor, ea rămînînd constantă în tot acest interval (fig. 4).

5. Metoda prezentată are avantaje majore față de cele existente în literatura de specialitate, caracterizîndu-se atît prin rapiditate, cît și prin exactitate și comoditate.

6. În sfîrșit, rezultatele obținute pentru clorhidratul și fosfatul de codeină demonstrează că metoda polarografică este foarte reproductibilă și adecvată determinării acestui alcaloid.

Bibliografie

1. Scott, W. W. Standard Methode of Chemical analysis, D. Van Nostrand Company, Inc. New York ed. a V-a, 2, 1939, p. 1 959.
2. Shichiro Akiya Yasuo Nakazawa și Shunji Ishikura. J. Pharm. Soc. Japan, **76**, 1956, p. 608.
3. Hiroshi Sakurai, Kasuo Sato, Takeshi Tsuda și Mitsuaki Takada. J. Pharm. Soc. Japan, **81**, 1961, p. 865.
4. Genest, K. și Farmilo, C. G. Anal. Chem., **34**, 1962, p. 1 964.
5. Bican-Fister, T. și Broz-Kojganovic, V. Acta pharm. jugosl., **15**, 1965, p. 17.
6. Siedlanowska, H. Acta Pol. pharm., **22**, 1965, p. 93.
7. Milos, C. J. Ass. off. agric. Chem. **48**, 1965, p. 607.
8. Chodakowski, A. M. și Wosiak, B. Farmacja Pol., **21**, 1965, p. 186.
9. Polthke, W. și Kinze, W. Arch. Pharm., Berl., **297**, 1964, p. 593.
10. Chodakowski, A. M. și Jeske, S. Acta Pol. pharm., **23**, 1966, p. 47.
11. Nagy, A. și Krasnec, L. Cslka Farm., **17**, 1968, p. 416.
12. Lang, E. Pharmazie, **25**, 1970, p. 493.
13. Tadahiko Ogawa, J. Electrochem. Soc. Japan, **24**, 1956, p. 476.
14. Budesinsky, B. Ceskosl. Farm., **5**, 1956, p. 579.
15. Rink, M., Lux, R. și Franken, E. În: Dtsch. Apothztg, **98**, 1958, p. 660.
16. Zapior, B. și Sliwa, B. Roczn. Chem. **32**, 1958, p. 397.
17. Kranjcevic, M. și Broz-Kajganovic, V. În: Croat. Chem. Acta, **30**, 1958, p. 47.
18. Tokar, G. și Simonyi, I. Magyar Kem. Foly, **64**, 1958, p. 94.
19. Kalinowski, K. și Zwierzchowski, Z. Acta Polon Pharm., **16**, 1959, p. 377.
20. Przyszlakowski, S. Acta Polon Pharm., **17**, 1960, p. 395.
21. Vasiliev, R., Scintee, V. și Șișman, E. Rev. Chim. Bucureşti, **13**, 1962, p. 56.
22. Rutkowska, U. Biul. Inst. Roslin Leczniczych, **9**, 1963, p. 94.
23. Nyitray, L. Acta Pharm. Hung., **34**, 1964, p. 60.
24. Jeske, S. și Kalinowska, Z. E. Farmacja Pol., **20**, 1964, p. 819.

S. Weissbuch şi H. W. Unterman

METODE FIZICO-CHIMICE AUTOMATE DE ANALIZĂ, ÎN INDUSTRIA DE ANTIBIOTICE

Dezvoltarea impetuoasă a industriei de medicamente, necesitatea reglării şi controlului continuu al fluxului tehnologic, precum şi exigenţele crescînde privind gradul de puritate a produselor medicamentoase au impus automatizarea unui mare număr de operaţii şi de metode de analiză.

Recent, ing. Mihail Florescu, Ministrul Industriei Chimice afirma: „Analiza industrială automată asociată cu reglarea automată, a creat posibilitatea conducerii exacte şi cu un grad de siguranţă sporit a proceselor industriale . . . "

„Automatizarea poate duce la optimizarea totală a procesului tehnologic, prin obţinerea unui randament maxim, a unui preţ de cost minim, sau a unei purităţi deosebite" [1].

În stadiul actual de dezvoltare a tehnicii, aproape fiecare metodă de analiză poate fi automatizată; viteza de obţinere a rezultatului depinde de reacţia chimică sau de fenomenul fizic (fizico-chimic) implicat [2].

Numeroase lucrări se ocupă de automatizarea în chimia analitică, evidenţiind avantajele ei (viteza, precizia, simplitatea, economia de timp etc.) [3—8], tendinţele actuale şi diferitele domenii de aplicabilitate [9].

Folosit iniţial în biochimia clinică, autoanalizorul a fost adaptat cu succes şi în industria de medicamente. Aparatul, care permite efectuarea a peste 400 de analize diferite, poate fi cuplat cu un fotocolorimetru sau cu un fotometru cu flacără. Astfel, se pot determina parametrii fizico-chimici sau biologici optimi, un exemplu constituindu-l punerea în funcţiune a unei instalaţii de fabricare a penicilinei, în care s-a stabilit concentraţia optimă de glucoză pentru realizarea randamentului maxim de antibiotic, prin determinarea simultană a conţinutului de glucoză şi penicilină [10].

Unele referate de ansamblu tratează analiza automată în controlul şi studiul farmacodinamic, toxicologic şi biochimic al medicamentelor, referindu-se şi la antibiotice [11—13]. Analizele efectuate în laboratorul chimic automatizat, precum şi folosirea autoanalizorului Technicon în laboratoarele farmacologice şi chimice constituie obiectul unor alte lucrări [14, 15]. Unele referate generale se ocupă de analiza spectrofotometrică automată în farmacie [16] şi de controlul calităţii produselor farmaceutice prin aceeaşi tehnică [17].

I. Controlul şi reglarea automată în procesul de biosinteză a antibioticelor

Labilitatea antibioticelor în anumite condiţii ale mediului, durata unor operaţii şi necesitatea unei intervenţii prompte pentru corectarea anumitor parametri, impun un grad ridicat de automatizare pe tot parcursul fluxului tehnologic. De asemenea, optimizarea procesului de fabricaţie implică urmărirea continuă a parametrilor principali care conduc desfăşurarea procesului de biosinteză (compoziţia, temperatura şi *p*H-ul mediului, potenţialul redox, cantitatea de oxigen solvit) [18], hotărîtoare pentru asigurarea unor randamente superioare.

În ultimul timp au fost realizate instalaţii în care s-au studiat în detaliu procesul de biosinteză, posibilităţile de reglare şi de control automat al acestuia [19]. Au fost descrise numeroase dispozitive pentru măsurarea automată a *p*H-ului, cel descris de Orbe şi Egels [20] putînd efectua 120 de determinări pe oră. De asemenea, au fost descrise aparate pentru măsurarea oxigenului dizolvat [21], cît şi a celui gazos, folosindu-se electrozi de tip galvanic în asociaţie cu cromatografia în fază gazoasă. Cele mai bune perspective pentru industria antibioticelor par a le oferi contorii de tip polarografic şi galvanic cu membrană de teflon, caracterizaţi prin reproductibilitate bună a rezultatelor şi stabilitate în funcţionare [18].

Pentru controlul continuu al cantităţii de bioxid de carbon în aerul evacuat din fermentator, în procesul de biosinteză, în Japonia, se folosesc pe scară largă analizoare în infraroşu. Matsubara [22] a publicat un referat despre aplicaţiile în fermentaţie ale unui analizor automat.

II. Determinarea automată cantitativă a antibioticelor

a. *Metode optice de analiză*

Analiza penicilinelor. Penicilinele au beneficiat, printre primele antibiotice, de metode automatizate de analiză, incluzînd determinări pe parcursul fluxului tehnologic, din preparatele galenice şi materiale biologice. Pentru automatizare au fost adaptate trei reacţii de culoare ale ciclurilor comune ale penicilinelor, şi anume [23]:

— formarea unui complex cu ioni ferici şi hidroxilamină;
— reducerea arsenomolibdatului (la albastru de molibden) de către acidul peniciloic provenit din hidroliza penicilinei;
— transformarea în acid peniciloic şi reacţia cu iodul.

Determinarea automată bazată pe prima din aceste reacţii a fost descrisă de Niedermayer [24] şi Russo [25]. Un dezavantaj al metodei îl constituie sensibilitatea scăzută şi opalescenţa din probe de lichide de fermentaţie, sau care se formează ca urmare a reacţiei (neputînd fi eliminată prin diluare). Diferenţele faţă de rezultatele metodelor biologice de analiză variază între —13,5 şi +3%.

Cel de-al doilea procedeu, descris iniţial de Pan [26], a fost adaptat de Green şi Monk [27] pentru determinarea semiautomată a penicilinei. Metoda include operaţii manuale (extracţie, evaporare), măsurarea făcîndu-se cu un spectrofotometru înregistrator.

Cel mai utilizat este procedeul bazat pe transformarea penicilinei, cu ajutorul penicilinazei, în acid peniciloic. Aceasta reacţionează cu iodul, în mediu acid; iodul neconsumat este evaluat colorimetric. Metoda este superioară celorlalte procedee automate, în privinţa preciziei şi specificităţii, putînd fi folosită fără o tratare prealabilă a lichidului de cultură [28].

Recent a fost descrisă o ultramicrometodă automată, simplificată, pentru determinarea penicilinelor G şi V, bazate pe lucrarea lui Pan. Rezultatele indică o creştere a gradului de specificitate şi precizie şi o viteză mărită în comparaţie cu metoda manuală. Sensibilitatea la penicilina V este de circa 1 μg/ml [67].

Ferrari şi colaboratorii [29] au descris un procedeu complet automatizat, în care proba este amestecată cu penicilinază. În decurs de 15 min se produce inactivarea penicilinei, iar acidul peniciloic rezultat este supus dializei faţă de un curent de tampon fosfat 1 m, *p*H = 6,5 şi în continuare este amestecat cu o soluţie de iod tamponat. Se menţine amestecul timp de 5 min într-o serpentină, pentru a permite reacţionarea iodului cu acidul peniciloic. Se măsoară şi se înregistrează absorbanţa soluţiei de iod, care scade proporţional cu concentraţia de acid peniciloic (respectiv de penicilină) din probă, la 420 nm. Ca lichid de comparaţie se foloseşte o probă în care penicilinaza a fost înlocuită cu apă distilată. Reacţia dintre acidul peniciloic şi iod nefiind strict stoichiometrică, obţinerea unei precizii ridicate cu ajutorul metodei automate şi a unei bune concordanţe cu metoda manuală a constituit obiectul unui studiu minuţios [23]. Cu autoanalizorul se obţin diferenţe medii de 75 unităţi/probă, faţă de metoda manuală de analiză.

Un procedeu asemănător a fost folosit de aceiași autori și pentru determinarea fenoximetilpenicilinei; se măsoară la 600 nm absorbanța complexului colorat iod — amidon. Un sistem automat îmbunătățit de determinare iodometrică a penicilinelor folosește amestecarea probei cu iod 10^{-3} M și adăugarea unei soluții de amidon 1%. După dializa la 37°C se amestecă dializatul cu hidroxid de sodiu 0,5 M, iar după 10 min se acidulează cu acid clorhidric 1N și se amestecă cu soluție de $KH(JO_3)_2$ 10^{-3} M și acid fosfowolframic. După 5 min se măsoară absorbanța [30]. Russo — Alesi și colaboratorii [31] au perfecționat determinarea colorimetrică automată a penicilinei, adaptînd metoda cu hidroxilamină pentru colorimetrarea diferențială automată cu ajutorul a două autoanalizoare. Acest procedeu de determinare simultană a absorbanței probei și martorului permite un control continuu al producției de antibiotice și optimizarea procesului de fabricație.

Lane și Weiss [32] au comparat metoda automată cu hidroxilamină, recomandată de Food and Drug Administration pentru o serie de peniciline, cu o metodă iodometrică manuală, constatînd o concordanță bună a rezultatelor. Procedeul automat de determinare a penicilinei din soluții pure sau medii de fermentație, a cărui schemă de principiu este redată în figura 1 se bazează pe reacția penicilinei cu hidroxilamină și Fe^{3+}. Se pot efectua pînă la 30 de determinări pe oră, față de numai 10 probe pe oră, dacă se folosește penicilinaza [33].

Recent, a fost prezentat un alt procedeu de analiză automată a penicilinei din materiale brute și produse finite, bazat pe reacția cu hidroxilamină [34]. S-a mai menționat o altă metodă bazată pe același principiu [35].

Firma Glaxo a automatizat doar parțial procedeul de analiză a penicilinelor (fazele care necesită o precizie deosebită sau care sînt prea obositoare), apreciind că o automatizare completă ar fi prea costisitoare și dificilă [36].

Pentru determinarea acidului 6-aminopenicilanic (A — 6AP) din lichidele de fermentație se elimină impuritățile interferente prin dializă și se formează cu *p*-dimetilaminobenzaldehida o bază Schiff colorată, care se colorimetrează la 415 nm [37]. Același produs poate fi determinat și în prezența benzilpenicilinei, prin evaluarea colorimetrică a produsului de reacție dintre A-6AP și *p*-dimetilaminobenzaldehidă și analiza spectrofotometrică a produsului degradării acide a benzilpenicilinei în prezența ionilor de cupru.

Metoda automată permite efectuarea unui număr de analize de 30 de ori mai mare decît metoda manuală, eroarea medie fiind de 2,5% [38]. Acești autori au elaborat o metodă automată de determinare a benzilpenicilinei și a unor peniciline semisintetice [39]. Metoda se bazează pe determinarea produselor de degradare rezultate în urma reacției acestor peniciline cu ioni cuprici la 100°C, în prezența tamponului acetat.

Fenoximetilpenicilina potasică din tablete poate fi analizată automat prin determinarea colorimetrică a produsului de reacție a penicilinei cu hidroxilamină și Fe^{3+} și determinarea potasiului prin fotometrie în flacără [40].

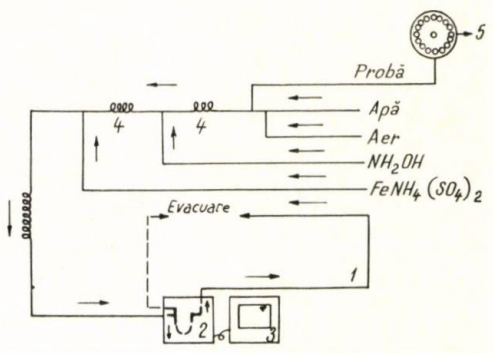


Fig. 1 Schema determinării automate a penicilinei după [33].

1 — Pompă dozatoare; *2* — colorimetru; *3* — înregistrator; *4* — serpentine de amestecare; *5* — distribuitor de probe.

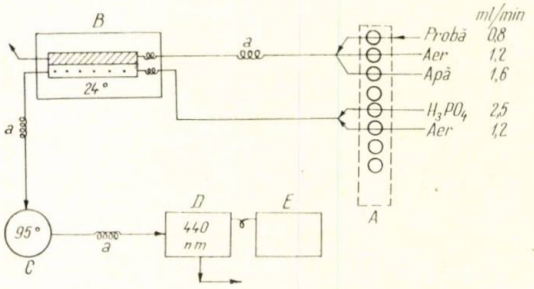


Fig. 2. Schema determinării automate a tetraciclinei după [42].

a — pompă dozatoare: *b* — dializor; *c* — baie de apă; *d* — colorimetru; *e* — înregistrator; *f* — serpentine de amestecare.

Procaina din procainpenicilină poate fi determinată automat, cu ajutorul autoanalizorului, eroarea metodei nedepășind 0,75% [41].

Analiza antibioticelor tetraciclinice. Pentru determinarea tetraciclinei din lichidele de fermentație s-a folosit o metodă automată a cărei schemă de principiu este redată în figura 2. Metoda se bazează pe transformarea tetraciclinei în anhidrotetraciclină și măsurarea absorbției cu ajutorul unui spectrofotocolorimetru tranzistorizat. Singura operație manuală este diluarea probei de lichid de fermentație cu tampon HCl — KCl și tween 80 și filtrarea.

O altă metodă automată de determinare a tetraciclinei [43] se bazează, de asemenea, pe degradarea tetraciclinei clorhidrat cu acid clorhidric 2N (30 min la 50°C) și măsurarea absorbanței anhidrotetraciclinei rezultate, la 430 nm. Rezultatele concordă cu cele obținute prin metodele manuale și microbiologice.

Tehnica dozării automate este deosebit de avantajoasă în urmărirea uniformității produselor galenice solide.

La fabricarea 6-demetilclortetraciclinei (DMCT) se obțin și mici cantități de 6-demetiltetraciclină (DMT). O metodă de determinare a DMCT, bazată pe vitezele diferite de transformare (cu HCl 7N) a acestor compuși în formele anhidro respective, a fost automatizată [44]. Se pot analiza soluții apoase, extracte organice, precum și probe solide. Automatizarea metodei a permis mărirea cu 75% a numărului de analize, precizia fiind superioară metodei manuale.

Grenfeld și colaboratorii [45] au descris o metodă automată de determinare a oxitetraciclinei (teramicina), bazată pe formarea unui complex colorat cu ioni Fe^{3+}.

Dispozitivul complet automat, descris de Gualandi și Morisi [46] pentru analize colorimetrice în domeniul 400—700 nm, a fost aplicat, între altele, la determinarea tetraciclinelor și a colimicinei.

Ascione și colaboratorii [68] au publicat o metodă de cromatografie lichidă automată pentru determinarea tetraciclinelor. Ea permite analizarea a 12 probe pe oră și se aplică atît la tetracicline cristaline, cît și la formele galenice.

Analiza streptomicinei. Un procedeu complet automatizat de determinare a streptomicinei din lichidele de fermentație se bazează pe degradarea alcalină a antibioticului la maltol; aceasta reacționează cu clorura ferică, formînd un complex colorat, a cărui absorbanță se măsoară la 550 nm [29]. Alți autori [47] au îmbunătățit tehnica de lucru, reducînd simțitor și durata analizei. Rezultatele sînt în concordanță cu cele obținute prin metoda manuală, precum și cu metoda microbiologică de analiză.

În procesul de fabricație a streptomicinei trebuie determinată streptidina, un produs de degradare care însoțește antibioticul. Metodele descrise anterior în literatură sînt dificile, necesită mult timp și nu sînt suficient de exacte.

Conca și Pazdera [48] au separat streptidina de streptomicină prin cromatografiere pe schimbători de ioni, folosind diferența de bazicitate a acestor compuși; streptidina s-a eluat cu fosfat trisodic și s-a determinat colorimetric la 505 nm cu autoanalizorul, după tratarea cu nitroprusiat de sodiu. Metoda permite detectarea a 0,1% streptidină în streptomicină.

Analiza rifamicinelor. Cavatorta și colaboratorii [49] au elaborat o metodă de determinare diferențială

Tabela 1

UNELE CARACTERISTICI ALE METODELOR OPTICE AUTOMATE DE DETERMINARE A ANTIBIOTICELOR

Nr. crt.	Antibioticul	Nr. de analize,	Cantitate probă, μg/ml	Eroarea metodei, %	Bibliografie
1	Penicilina G	40/oră	$1—10^4$	2,5	[24]
2	Penicilina G	400/zi	—	2,5	[27]
3	Penicilina G	40—60/oră	2—15	2—2,5	[23]
4	Penicilina V	10/oră	—	1—3	[30]
5	Penicilina V	20/oră	—	0,5	[40]
6	Penicilina V	30/oră	$250—10^4$	—2,5—+5	[33]
7	Peniciline naturale și semisintetice	—	100—300	2,5	[39]
8	Acidul 6-aminopenicilanic	40—60/oră	600—4000	—2-+1	[37]
9	Tetraciclina	300/oră	—	2	[46]
10	Demetilclortetraciclina	7/oră	—	1	[44]
11	Streptomicina	40—60/oră	$10^3—10^4$	3	[29, 47]
12	Rifamicine	70/oră	200—600	1	[49]
13	Antimicina	30/oră	50—800	2	[50]
14	Cicloserina	—	50—500	2,5	[51]
15	Eritromicina	—	50—400	3	[53]
16	Eritromicina	300/zi	20—100	1	[54]
17	Lincomicina	30—150/zi	25—150	6	[55]

a rifamicinelor B și SV din lichidele de fermentație. Cele două antibiotice sînt oxidate, cu acid azotos, la rifamicina O și, respectiv, S. Deoarece spectrele de absorbție a formelor oxidate diferă de spectrele inițiale, se poate calcula conținutul de rifamicină B, respectiv SV, din diferențele absorbției înainte și după tratare cu acid azotos.

Alte antibiotice. *Antimicina A* din soluții etanolice sau din lichidele de fermentație poate fi analizată automat printr-un procedeu spectrofotometric rezultat din modificarea unei metode manuale [50].

Cicloserina se determină automat cu ajutorul unei metode bazate pe formarea unui complex colorat între antibiotic și nitroprusiatul de sodiu, în mediu slab alcalin. Rezultatele concordă cu cele obținute prin metoda manuală și cea microbiologică de analiză [51].

Cloramfenicolul se determină cu ajutorul autonalizorului, printr-o metodă colorimetrică [52].

Eritromicina din lichidele de fermentație se dozează automat printr-o metodă colorimetrică bazată pe formarea unui complex colorat între antibiotic și metiloranj. Se obține o bună corelare a rezultatelor cu cele date de metodele manuale și microbiologice de analiză [53].

Altă metodă, bazată pe hidroliza acidă a antibioticului și spectrofotometrarea la 236 nm, permite analiza eritromicinei din lichide de fermentație, produs pur și forme galenice [54]. Rezultatele sînt identice cu cele obținute prin procedeul manual și prezintă diferențe de —6 la +18%, față de metoda microbiologică de analiză.

Lincomicina din lichidele de fermentație și produsul finit se determină printr-un procedeu colorimetric automat, bazat pe evaluarea metandiolului rezultat la hidroliza acidă a grupării metiltioglicozidice din molecula antibioticului [55].

Neomicinele A, B și C au fost separate prin cromatografiere automată pe coloană. Componentele separate au fost determinate cu autoanalizorul Technicon [56].

Tilozina. Metoda manuală de determinare a antibioticului implică extracția din soluții apoase și măsurarea absorbției în ultraviolet. Pentru a putea mări numărul de analize și a asigura reproductibilitatea determinărilor, a fost elaborată o metodă automată [57]. S-au asigurat astfel o precizie mărită a procedeului de extracție a tilozinei din lichidele de fermentație și un control strict al duratei contactului dintre faza apoasă și solventul organic.

În tabela 1 se prezintă unele caracteristici ale metodelor optice automate de determinare a antibioticelor.

b. *Metode electrochimice de analiză*

Analiza penicilinelor. Bomstein și colaboratorii [58] au descris un analizor amperometric automat, în care soluția de analizat este aspirată continuu și împărțită în două curente — probă și martor —, avînd debite riguros egale. În serpentine are loc hidroliza penicilinei cu hidroxid de sodiu 0,5 N timp de 15 min. Se adaugă acid clorhidric pentru neutralizare și pentru a pune în libertate iodul din KJO_3 introdus. Amestecul este trecut printr-o serpentină de menținere, unde se amestecă proba cu clorură de sodiu într-o cantitate echivalentă cu cea produsă în linia probei la neutralizare, apoi se adaugă un exces de acid, pentru a se produce aceeași cantitate de iod ca în probă. Se măsoară diferența dintre curentul de difuziune pentru probă și martor, detectorul fiind constituit dintr-un sistem diferențial de electrozi de platină și electrod de referință de calomel saturat. Se obține o bună precizie pentru benzilpenicilină, oxacilină, feneticilină și ampicilină, comparativ cu rezultatele determinării colorimetrice cu autoanalizorul. Sensibilitatea metodei 10—15 μg/ml. Se pot face opt analize pe oră, diferența medie față de metoda colorimetrică fiind de —2,7%.

Analiza streptomicinei. S-a descris o metodă de control automat al conținutului de substanțe minerale și al concentrației de streptomicină din etapele procesului de fabricație [59]. Aparatul folosit determină conductibilitatea soluției, folosind ca traductor un polarimetru; variația intensității luminii în funcție de concentrația de antibiotic generează un fotocurent, care este amplificat și racordat la o punte a cărei scală este gradată în unități de streptomicină.

Alți autori folosesc, de asemenea, un aparat optico-conductimetric pentru determinarea conținutului de săruri minerale din soluții de streptomicină [60].

Analiza cloramfenicolului. În procesul de fabricație a sintomicinei (cloramfenicol) a fost elaborată o metodă automată de control al clorurării stirenului, bazată pe evaluarea potențialului redox [61].

III. Alte aplicații

Problemele legate de determinarea cantitativă a antibioticelor în sisteme cu flux continuu sînt prezentate în articolul publicat de Kaupinnen [62].

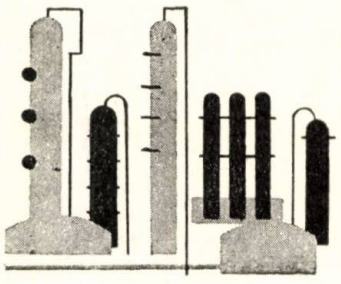
Firma Pye & Co. Ltd, Cambridge a fabricat un cromatograf continuu de lichide, ce poate fi folosit la separarea amestecurilor care, datorită descompunerii substanțelor la temperatură ridicată sau din cauza punctului de fierbere ridicat, nu pot fi separate prin cromatografie în fază gazoasă. Aparatul se aplică, între altele, și la dozarea penicilinei din sînge [63].

Recent, a fost descrisă o metodă spectrofotometrică automată pentru determinarea in vitro a vitezelor de dizolvare a unor produse farmaceutice, între care cloramfenicolul și clorhidratul de oxitetraciclină [64]. Se pot face pînă la cinci determinări pe oră.

Hidrolizatele de streptomicină au fost analizate cantitativ cu ajutorul unui analizor automat [65]. Pentru a se mări precizia determinării automate a penicilinei și rifamicinei, Gualandi și Pagano [66] au folosit extracții în flux continuu.

Bibliografie

1. Florescu, M. Referat prezentat la cea de a III-a Conferință Națională de Chimie Analitică, Brașov 22—26, sep. 1971. Rev. chimie Analitică nr. 4, 1971.
2. Koch, W. Pure Appl. Chem. **18,** 1969, p. 1.
3. Baiulescu, G. și Ciurea, I. C. Metode fizice de analiză în chimia analitică, C.D.I.C.P., **6,** 1970, p. 201.
4. Wrightman, K. B. și Holl, W. W. Ann. N.Y. Acad. Sci. **130,** 1965, p. 516.
5. Malissa, H. Pure Appl. Chem. **18,** 1969, p. 17.
6. Malissa, H. Z. analyt. Chem. **222,** 1966, p. 100.
7. Malissa, H. Z. analyt. Chem. **238,** 1968, p. 81.
8. Malissa, H. și Jellinek, G. Z. analyt. Chem. **247,** 1969, p. 1.
9. Smythe, L. E. Talanta **15,** 1968, p. 1 177.
10. * * * Rev. Chim. (București) **19,** 1968, p. 742.
11. Grenie, D., Crockett, R. și Mesnard, P. Chim. analyt. **52,** 1970, p. 245.
12. Gerke, J. R. și Ferrari, A. Automation in Analytical Chemistry. Tehnicon Symposion, 1967, **1,** Mediad Inc. N.Y. 1968, p. 531.
13. Kuzel, N. R., Roudebush, H. E. și Stevenson, Ch. E. J. pharm. Sci. **58,** 1969, p. 381.
14. Büttner, H. Z. klin. Chem. u. klin. Biochem. **7,** 1968, p. 89.
15. Rastas, M. Kem. Teolisuus **24,** 1967, p. 802 (ref. Chim. Abstr. **68,** 1968, p. 3 243).
16. Holl, W. W., Tufekjian, J. H., Michaels, T. P. și Sinotte, L. P. Ann. N.Y. Acad. Sci. **130,** 1965, p. 525.
17. Kuzel, N. R. și Roudebush, H. E. Ann. N.Y. Acad. Sci, **153,** 1968, p. 416.
18. Ruban, E. A. și Kafarov, V. V. Antibiotiki **11,** 1966, p. 89.
19. Biriukov, V. V., Bilinkina, E. S., Alpatov, V. A., Fishman, V. M., Andreeva, L. N., și Stoffer, L. D. Khim. — Farm. Zhur. **4,** 1970, p. 31.
20. Orbe, G. și Egels, W. Z. analyt. Chem. **248,** 1969, p. 32.
21. Hospodka, J. și Čáslavsky, Z. Folia microbiol. **10,** 1965, p. 186.
22. Matsubara, I. Kagaku No Ryoiki Zokan **63,** 1964, p. 235 (ref. Chem. Abstr. **62,** 1965, p. 9 747).
23. Goodall, R. R. și Davies, Roseda Analyst **86,** 1961, p. 326.
24. Niedermayer, A. O., Russo — Alesi, F. M., Lendzian, C. A. și Kelly, J. M. Analyt. Chem. **32,** 1960, p. 664.
25. Russo — Alesi, F. M. și Kelly, J. M. Trans. N.Y. Acad. Sci. **21,** 1959, p. 497.
26. Pan, S. C. În: Analyt. Chem. **26,** 1954, p. 1 438.
27. Green, N. C. și Monk, P. R. Chem. Ind. **39,** 1959, p. 1 210.
28. Bethel, M. M. și Bond, C. R. Analyst. **86,** 1961, p. 448.
29. Ferrari, A., Russo — Alesi, F. M. și Kelly, J. M. Analyt. Chem. **31,** 1959, p. 1 710.
30. Bomstein, J., Evans, W. G. și Shepp, J. M. Ann. N.Y. Acad. Sci. **130,** 1965, p. 589.
31. Russo-Alesi, F. M., Sherman Constance, Kelly, J. M și Ferrari, A. Ann. N.Y. Acad. Sci. **87,** 1960, p. 822.
32. Lane, J. R. și Weiss, P. J. Automation in Analytical Chemistry. Technicon Symposia 1966, I, Mediad Inc. N.Y. p. 224.
33. Avanzini, F., Magnanelli, D. și Ceronne, G. Ann. N.Y. Acad. Sci. **153,** 1968, p. 534.
34. Stevenson, C. E., Bechtel, L. D. și Coursen, L. J. Technicon International Congress of automated analysis 1969, Chicago, Ill. U.S.A.
35. Evans, W. S., Mc. Laughlin, R. L., Bomstein, J. Advan. Automat. Anal. Technicon. Int. Congr. 1969, **2,** p. 257.
36. Patient, D. A. Ann. N.Y. Acad. Sci. **87,** 1960, p. 830.
37. Bomstein, J. și Evans, W. G. Analyt. Chem. **37,** 1965, p. 576.
38. Saccani, F. și Pitrolo, G. Boll. Chim. Farm. **108,** 1969, p. 324.
39. Saccani, F. și Pitrolo, G. Boll. Chim. Farm. **108,** 1969, p. 89.
40. Oedegaard, E. și Oeydvin, K. Medd. Norsk Farm. Selsk. **31,** 1969, p. 57.
41. Payan, J. M. Prod. Prob. Pharm. **22,** 1967, p. 665.
42. Bomstein, J., Evans, W. G. , Mc Laughlin, R. L., Messerly, J. B. și Shepp, J. M. Analyt. Chem. **36,** 1964, p. 1 149.
43. Lloyd, P. B. Spectrovision **26,** 1971, p. 4.
44. Kelly, J. R., Wilson, C. Linda Ann. N.Y. Acad. Sci. **130,** 1965, p. 575.
45. Grenfeld, T. C., Mc Laughlin, D. J. și Kelly, J. M. Ann. N.Y. Acad. Sci. **87,** 1960, p. 857.
46. Gualandi, G. și Morisi, G. Ann. Ist. Super. Sanità **3,** 1967, p. 589.
47. Shaw, W. H. C. și Fortune Isabel Analyst **87,** 1962, p. 187.
48. Conca, N. și Pazdera, J. Ann. N.Y. Acad. Sci. **130,** 1965, p. 596.
49. Cavatorta, L., Rangone, R., Calanni, C. și Casa, M. Farmaco Ed. prat. **25,** 1970, p. 303.
50. Sehgal, S. N. și Vezina, C. Analyt. Biochem. **21,** 1967, p. 266.
51. Saccani, F. și Pitrolo, G. Boll. Chim. Farm. **109,** 1970, p. 388.
52. Tsuda, T., Iwata, M. și Yamamoto, T. Ann. Sankyo Res. Lab. **15,** 1963, p. 165.
53. Saccani, F. și Pitrolo, G. Boll. Chim. Farm. **109,** 1970, p. 385.
54. Kuzel, N. R. și Coffey, H. F. J. pharm. Sci. **56,** 1967, p. 522.
55. Prescott, G. G. J. pharm. Sci. **55,** 1966, p. 423.
56. Kaptionak, A. E., Biernacka, E. și Pazdera, H. J. Automation in Analytical Chemistry. Technicon Symposia 1965, Mediad N.Y. 1966, p. 27.
57. Roudebush, H. E. Ann. N.Y. Acad. Sci. **130,** 1965, p. 582.
58. Bomstein, J., Shepp, J. M., Dawson, S. T. și Blaedel, W. J. J. pharm. Sci. **55,** 1966, p. 94.
59. Tkaciuc, S. V. și Cekaida, S. T. Med. Prom. **16,** 1962, p. 39.
60. Avetisian, F. O. și Cekaida, S. T. Sb. naucinai tr. Inst. aftomatiki Gosplana 1961, p. 177 (Ref. Zhur. Khim. **18,** 1962, 18L160).
61. Portnov, M. A., Kaganski, M. M. și Leokene, N. I. Med. Prom. **19,** 1965, p. 52.
62. Kauppinen, V. Finska Kemistamfundets Medd. **76,** 1967, p. 59 (ref. Chem. Abstr. **68,** 1968, p. 3 242).
63. * * * Chem. listy **61,** 1967, p. 1 673.
64. Pederson, A. O. Medd. Norsk Farm. Selsk, **32,** 1970, p. 73.
65. Egorov, T. A., Reșetov, P. D. și Hohlov, A. S. J. Chromatog. **19,** 1965, p. 214.
66. Gualandi, G. și Pagano, P. Intern. Technicon Symp. Automation in Analyt. Chem., Frankfurt 1964, p. 47.
67. Holm, R. A. Analyt. Chem. **44,** 1972, p. 795.
68. Ascione, P. P., Zagar, J. B. și Chrekian, G. P. J. Chromatog. **65,** 1972, p. 377.



PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Îndepărtarea compușilor cu sulf
2. Gaze de ardere desulfurizate
3. Producția de acid fluoroboric
4. Pesticide în capsule
5. Metoxiclor în loc de DDT
6. Bacterii de mare bioluminiscență
7. Unele probleme ale industriei de îngrășăminte cu fosfor în S.U.A.
8. Studii privind influența aerului asupra poluării cancerului pulmonar
9. Tehnică de stabilire a echilibrelor de fază
10. Îndepărtarea cianurilor din sărurile reziduale
11. Scurte știri

1. *Deoarece în procedeul Claus se obține și abur alături de sulf elementar, procedeul este reversibil în anumite limite. Astfel, recuperarea sulfului din gazele cu sulf prin procedeul Claus rareori este mai mare de 97%.*
Firma Ralph M. Parsons a pus la punct un procedeu prin care se reușește o recuperare completă a sulfului din gazele de evacuare rezultate prin procedeul Claus. Prin acest procedeu tot sulful prezent este redus la hidrogen sulfurat peste un catalizator de cobalt-molibden, folosit de obicei în procesele de desulfurizare în rafinării. Se hidrogenează bioxidul de sulf în timpul reacției la temperaturi moderate, și în prezența unui mic exces de hidrogen. Catalizatorul lucrează în prima etapă ca un catalizator de reformare, astfel încît se produce hidrogen din oxizi de carbon și abur. Hidrogenul produs transformă COS și CS_2 în H_2S și CO_2. O instalație experimentală care folosea ca materie primă gazele de evacuare de la o instalație de obținere a sulfului evacua gaze cu o concentrație finală de 2—3% H_2S.
Pentru absorbția H_2S s-a folosit o instalație Stretford. Astfel, H_2S s-a absorbit într-o soluție de sodă și s-a transformat în NaHS. Printr-o reacție de oxidare în prezența vanadatului de sodiu dizolvat în soluție, NaHS s-a transformat în sulf. Ca agent de oxidare s-a utilizat aer și sarea de sodiu a acidului antrochinondisulfonic. Vanadiul din compusul respectiv se readucea la valența 5 prin oxidare cu aer și folosind drept catalizator sarea de sodiu a acidului antrachinondisulfonic.
Recuperarea sulfului a fost de 99,9%.
Instalația experimentală a realizat următoarele concentrații în gazul de evacuare (p.p.m./volum) :

	Gaz din instalația Claus	Gaz părăsind absorberul Stretford
H_2S	30 000	5
SO_2	4 000	20
COS	1 400	50
CS_2	2 500	20
CH_3SH	5	5

2. *Poluarea atmosferică cu SO_2 se poate reduce economic prin procedeul I.F.P. de desulfurizare a gazelor reziduale, care este o dezvoltare a procedeului de purificare Claus a gazelor de evacuare. Noul proces se aplică gazelor reziduale cu un conținut redus de SO_2. Gazele de ardere desulfurizate conțin mai puțin de 150 p.p.m. SO_2, iar singurul produs secundar este sulful lichid, care se descarcă de la baza reactorului catalitic. Pe la vîrful coloanei iese amoniac, care se recirculă la scruber.*
Gazele de ardere se spală cu o soluție de amoniac într-un scruber, astfel încît conținutul în SO_2 să se reducă la 150—200 p.p.m. vol. și pierderile de NH_3 sînt mai mici decît 150 p.p.m. Treapta de conversie necesită 900 m^3/h H_2S și produce 15 000 t/an sulf. Investițiile și utilitățile calculate pentru anul 1972 pentru o instalație de maxim 70 MW, ceea ce corespunde la circa 200 000 m^3/h gaze de ardere, la 150°C, conținînd circa 2 300 p.p.m. vol. SO_2 și 80 p.p.m. vol. SO_3 sînt :

Investiții:

Treapta de spălare: 1 000 000 dolari;
Treapta de conversie: 1 200 000 dolari (fără sinteza H_2S)

Total: 2 200 000 dolari

Utilități:

	Treapta de spălare	Treapta de conversie
Electricitate	670	135
Ulei combustibil	145	70
Abur	—	3,2
Apă de spălare	3	—
Apă de răcire	3	210
Amoniac	70	—

O altă instalație de viitor prezentată de I.F.P. este instalația automatizată de testare a catalizatorilor. Această instalație măsoară performanțele catalizatorilor, activitatea, selectivitatea, stabilitatea termică și stabilitatea în prezența otrăvurilor. Se folosește pentru a studia cinetica formală a reacțiilor catalitice ; pentru compararea performanțelor diferiților catalizatori, pentru obținerea de date cantitative privind influența parametrilor de reacție asupra conversiei și produșilor de reacție, și pentru a stabili influența unor compuși găsiți în hidrocarburi, asupra activității catalizatorului, ea fiind deseori nefavorabilă.

3. *Actualmente, acidul fluoroboric se produce prin dizolvarea acidului boric în acid clorhidric concentrat produs din fluorină concentrată, metoda aceasta prezentînd, însă, o serie de dezavantaje. În India s-a introdus o nouă metodă de obținere a acidului fluoroboric, care evită dezavantajele metodei vechi. Aceasta constă în tratarea fluorinei de concentrație scăzută cu cantitatea stoechiometrică de acid sulfuric la temperatură moderată și în prezență de cantități teoretice sau de exces de acid boric; se obține acid fluoroboric și sulfat de calciu.*
Acidul sulfuric și sulfatul dizolvat se îndepărtează prin tratare cu carbonat de bariu, iar impuritățile metalice se îndepărtează cu schimbători de ioni. Pentru a reduce procentul de acid fluorosilicic rezultat ca produs secundar, se folosește un exces de acid boric în timpul leșierii. Acest exces de acid boric se separă prin cristalizare la concentrarea acidului fluoroboric. Acidul fluoroboric concentrat conține 3—4% acid boric. Se poate realiza o purificare parțială prin răcirea acidului fluoroboric concentrat în apă — gheață.

4. *Un insecticid microcapsulat, metilparationul, a fost testat în această vară pentru prima dată în S.U.A. sub denumirea de „Pencap M".*
Microcapsulele se așază în apă sub forma unei suspensii. Insecticidul se află în microcapsule din poliamidă. Pereții capsulelor au micropori, prin care insecticidul difuzează încet.
Pencap M va fi testat, mai ales pentru dăunători ai bumbacului, dar și ca insecticid pentru soia, piersici, cereale, arahide și alte fructe.
Se speră să se obțină aprobarea comercializării în S.U.A. pentru anul 1973 de către Food and Drug Administration.
Avantajele microcapsulării constau, în primul rînd, în faptul că sub această formă metilparationul se poate manipula cu mai multă siguranță, utilizarea lui fiind astfel mai puțin poluantă și mai economică decît în cazul convențional.
În cazul unei pulverizări normale, insecticidul își pierde acțiunea sa specifică deja după două zile ; în microcapsule acționează însă, în funcție de mărimea porilor, timp de 2—3 săptămîni.
Pencap M costă deocamdată de două ori mai mult ca metilparationul lichid. Conform afirmațiilor firmei producătoare, însă, utilizarea lui nu va costa mai mult, deoarece sînt necesare doze mai mici și la intervale mai lungi de timp, decît în cazul metilparationului convențional.

5. *Metoxiclorul poate înlocui DDT. Firma americană Ecological „Manufacturing Corp" a dezvoltat un procedeu nou de fabricație, care permite obținerea acestui produs la fel de ieftin ca și DDT. Metoxiclorul are același efect ca și DDT însă este mai ușor biodegradabil și mai puțin toxic. Pînă acum, metoxiclorul s-a folosit ca insecticid doar în proporții reduse, din cauza prețului său mare. Din punct de vedere chimic, metoxiclorul este 1, 1, 1-triclor-2, 2-bis-para-metoxifenoletan. Acesta are aceeași formulă cu a DDT, însă cei doi atomi de clor de la inelele benzenice sînt înlocuiți cu grupe metoxi. Acest insecticid urmează să fie comercializat sub denumirea „ENTEX".*

6. *Bacteriile de mare bioluminiscente sînt folosite în diferitele aparate de testare și identificare fabricate de firma RPC Corp. din El-Segundo, California.*
Modul de funcționare se bazează pe faptul că în prezența unor substanțe specifice are loc o reacție chimică la care se degajă lumină. Cu toate că sînt cunoscute cîteva mii de bacterii luminiscente, comercial sînt folosite doar bacterii pentru identificarea diferiților explozivi, poluarea atmosferică, gaze toxice și heroina ca singurul drog identificat pe această cale.
Sensibilitatea determinărilor este de p.p.m. Pînă în prezent s-au putut crește colonii de bacterii care reacționează la un singur produs. Se studiază bacterii care pot identifica pînă la 5 explozivi diferiți.
Detectorul se compune dintr-un cartuș ce conține un strat de bacterie și hrană, un dispozitiv care este introdus în valize sau genți, o pungă de vacuum, precum și o celulă fotoelectrică pentru înregistrarea luminii emise. Cartușele sînt înlocuibile, așa că detectorul poate fi folosit pentru mai multe substanțe. Bacteriile trebuie activate cu o zi înainte de folosire. Un cartuș costă o DM și „trăiește" opt ore.

7. *Conform previziunilor unor specialiști americani, pînă în primăvara anului 1973 se va simți o lipsă de îngrășăminte fosfatice pe piața internă.*
Prețurile mondiale pentru superfosfat concentrat sînt cu 25—30 dolari/t mai mari decît cele din S.U.A. Această discrepanță se datorește cererii crescute pe piața mondială și controlului intern al prețurilor. Din această cauză, companiile care nu se bucură de anumite avantaje pe piața internă în ceea ce privește desfacerea fosfaților își comercializează fosfații pe piața mondială.
Firma International Minerals & Chemical a anunțat construcția unei fabrici de îngrășăminte fosfatice concentrate în Florida. Fabrica va avea o capacitate de 600 000 t/an fosfați concentrați (P_2O_5) și va cere o investiție de 80 mil. dolari. Ea va cuprinde o unitate de acid fosforic cu două linii de fabricație și instalații pentru producția tuturor formelor de fosfați concentrați. Va fi pusă în funcțiune la sfîrșitul anului 1974.
Producția fabricii va fi repartizată atît pe piața internă, cît și pe cea mondială. Unul dintre principalii clienți ai fabricii va fi Fertilizantes Fosfatados Mexicanos S.A. Noul proiect poate explica unele modificări din cadrul industriei îngrășămintelor. Firma C.F. Industries, care cumpără roca fosfatică de la I.M.C., a început să negocieze cu American Cyanamid în vederea cumpărării rocii fosfatice de la această firmă. Acest fapt duce la speculația că I.M.C. va anula, probabil, contractul de livrare a rocii fosfatice încheiat cu C.F., eventual pentru faptul că are nevoie de rocă pentru propria sa fabricație. Se poate trage această concluzie cu toate că I.M.C. susține că va livra în continuare rocă firmei C.F.
O altă mare problemă pentru industria îngrășămintelor este transportul. Se prevede o și mai serioasă criză în domeniul transportului pe căi ferate în regiunile de sud-est. Una dintre cauze ar fi faptul că noile dispoziții cer ca vagoanele goale să fie trimise înapoi la punctul de plecare. În regiunea Georgia—Tennessee—Alabama, piața se va schimba, în sensul că în locul îngrășămintelor mixte vor apărea din ce în ce mai multe produse concentrate. La fel va crește cantitatea de îngrășăminte mixte lichide și de soluții cu azot, însă aceste îngrășăminte constituie doar o mică parte din total.
În S.U.A. se pune în ultimul timp problema dacă oferta de materii prime și cererea de îngrășăminte justifică construcția de noi fabrici. Industria fosfaților, de exemplu, a realizat utilizarea deplină a capacității sale într-un timp mai scurt decît cel așteptat, impulsionînd redeschiderea unor fabrici și construcția altora. În momentul de față volumul noii capacități este suficient de mare pentru a pune problema dacă această industrie va depăși o criză.
În urma redeschiderii unor instalații pentru îngrășăminte cu fosfor și a construcției unor noi fabrici, în ultimii ani producția de P_2O_5 a crescut cu 1,1 mil. t. În cazul în care exportul se va menține la nivelul actual (aproximativ 1 mil. t/an) și consumul continuă să crească, această capacitate mereu crescîndă nu va crea probleme serioase. Însă construcția unor noi fabrici de îngrășăminte într-o serie de țări, inclusiv Mexic, Maroc, Algeria, Tunisia și Israel, va spori competivitatea pieței. Acest fapt va duce, probabil, la abandonarea proiectelor pentru construcția de noi instalații de acid fosforic în S.U.A.
În ceea ce privește îngrășămintele cu azot, cererea și oferta se echilibrează. Se poate ivi situația ca în urma unei ierni prea reci să se întrerupă gazul pe perioade lungi, și astfel oferta ar scădea foarte mult. Pe această bază se poate prevedea necesitatea unor cantități adiționale de îngrășăminte cu azot pentru sezonul 1973—1974. Problemele legate de necesarul de energie împiedică de multe ori luarea unei hotărîri pentru construcția unor noi fabrici de amoniac.

8. *S-a stabilit o frecvență de două ori mai mare a cazurilor de cancer pulmonar la locuitorii orașelor, față de locuitorii rurali. Totodată, predispoziția pentru cancer crește în orașele cu poluare industrială intensă.*
S-a studiat, îndeosebi, acțiunea materiilor organice policiclice (MOP), ajungîndu-se la concluzia că reducerea poluării aerului atrage după sine o scădere a mortalității datorate cancerului pulmonar. S-a estimat că mortalitatea prin cancer pulmonar crește cu 5% cu fiecare microgram adițional de benzo-(a)-piren per 1 000 m^3 aer, utilizîndu-se benzo-(a)-pirenul ca indicator al gradului de poluare a aerului. Benzo-(a)-pirenul este un cancerigen potent al animalelor de încercări farmacodinamice.
Materiale organice policiclice se pot forma în orice proces de combustie a hidrocarburilor. Emisiile naturale din acestea sînt neglijabile. Potrivit studiului, 90% din cantitatea totală de materii organice policiclice rezultă în procesele de obținere a cocsului, de ardere a gunoaielor și în procesele de furnal care folosesc cocs. O altă sursă o constituie vehiculele cu motoare ce folosesc hidrocarburi drept combustibil. Astfel, în S.U.A. se emit anual 500 t benzo-(a)-piren datorită centralelor termice și termoelectrice, 600 t datorită arderii gunoaielor menajere și industriale, 200 t datorită fabricării cocsului, 20 t datorită vehiculelor motorizate. Se citează studii care conclud o creștere a frecvenței apariției cancerului pulmonar la emigranți ce provin dintr-o țară mai puțin poluată. Cu cît emigranții sînt mai bătrîni, cu atît procentul de bolnavi de cancer pulmonar este mai apropiat de acela al țării din care provin. De aici se deduce că există o legătură directă între apariția cancerului pulmonar și acțiunea materiilor organice policiclice, asupra organismului.
Potrivit studiului nu se poate absolutiza, susținînd că numai benzo-a-pirenul este agentul cancerigen. Pe baza unor experiențe efectuate pe animale și a datelor epidemiologice, s-a putut stabili că există un complex de factori ce determină apariția cancerului pulmonar. Materiile organice policiclice constituie unul dintre factorii cancerigeni. Alți factori ar fi diferite particule din aer, virusuri, gaze nocive și altele.
Nu s-a găsit nici o legătură între materiile organice policiclice din aerul urban și cancerul pielei sau dermatite cu toate că s-a stabilit că materiile organice policiclice sînt răspunzătoare de afecțiunile profesionale ale pielei. De asemenea, nu s-a găsit vreo legătură directă între materiile organice policiclice și afecțiunile pulmonare necanceroase ca bronșita și enfizema.

9. *Dluzniewschi și Adler au dezvoltat o nouă metodă de stabilire a echilibrelor reacțiilor complexe și de fază. Potrivit autorilor pot fi stabilite condițiile de echilibru între două sau mai multe faze conținînd orice combinație în stare solidă, lichidă sau gazoasă, în prezența sau absența reacțiilor chimice. Nu se pun restricții de principiu cu privire la numărul de componenți, reacții simultane sau faze. Singurele restricții fizice privesc tipul de calculator folosit.*
Detaliile metodei au fost prezentate la o comunicare făcută la Institute of Chemical Engineers, Londra, sept. 1972. Metoda prezintă avantaje considerabile, întrucît nu se limitează la sisteme de reacție în fază gazoasă și este aplicabilă și lichidelor neideale. Noua tehnică folosește o tehnică de minimalizare a energiei libere a sistemului pentru un număr dat de grade de libertate. De aceea, presupunîndu-se că se pot stabili datele termodinamice necesare și se pot identifica componenții sistemului, tehnica aceasta este termodinamic riguroasă. Nu este necesar să se ia în considerație mecanismele, ecuațiile reacțiilor chimice independente sau să se introducă simplificări. Metoda poate fi folosită și pentru analizarea unor date experimentale ale echilibrului de fază.
Odată energiile libere și componenții definiți, prin măsurători sau prin considerații teoretice valabile, se stabilesc ecuații de bilanț de materiale pentru sistem. Se obține astfel o serie de constrîngeri care este constituită dintr-un sistem de ecuații de bilanț material elementar. Baza noii tehnici o constituie tocmai manipularea acestor ecuații.
Dacă un component care nu reacționează în sistemul real este considerat inert, atunci este notat printr-un element fictiv. Dacă acest element fictiv nu apare în alt component al sistemului închis, componentul inert nu poate nici să reacționeze,

nici să se formeze. Extinzînd acest artificiu, întregul sistem poate fi făcut nereactant şi se pot calcula numai echilibrele de fază.
Etapele principale în aplicarea acestei tehnici sînt :
— calcularea energiei libere a sistemului iniţial ;
— estimarea energiei libere a amestecului de echilibru (de compoziţie necunoscută) folosind forma pătratică a seriilor Taylor ;
— minimizarea energiei libere a sistemului de echilibru estimat, folosind tehnica multiplicatorilor Lagrange ;
— rezolvarea sistemului rezultat de ecuaţii simultane pentru a obţine aproximaţii îmbunătăţite de echilibru ;
— repetarea primelor patru etape pînă cînd aproximaţiile de echilibru sînt adecvate scopului propus.
Metoda este selectivă şi permite şi estimarea erorilor, astfel încît se pot determina cu destulă exactitate o serie de valori de echilibru. Schimbînd condiţiile impuse, se poate alege configuraţia optimă a sistemului în cadrul restricţiilor termodinamice respective.
Puterea de calcul necesară pentru aplicarea metodei se află, potrivit autorilor, în domeniul de putere al calculatoarelor uzuale. Metoda este actualmente folosită în lucrările de proiectare efectuate de compania Kellogg, reducîndu-se mult numărul şi timpul experimentărilor fiecărui proiect nou.

10. Cianurile din apele reziduale ale fabricilor prelucrătoare de metale pot fi transformate în combinaţii inofensive ; procedeul se bazează pe reacţia bine cunoscută a oxidării cianurilor la cianaţi pe cărbune activ, în prezenţă de oxigen. Reacţia este catalizată de săruri ale cuprului, care cauzează hidroliza cianaţilor la amoniac şi bioxid de carbon. Schema tehnologică este următoarea : într-un vas de amestecare se prepară soluţia de catalizator, care după aceea se dozează în proporţie de 1 :1 faţă de conţinutul de cianură al apei reziduale. Într-un alt vas de amestecare, acestei soluţii i se adaugă oxigen (sau aer, dacă conţinutul de cianură este sub 30 mg/l), tot în proporţie de 1 :1 faţă de conţinutul de cianură. Oxidarea are loc în timpul trecerii stratului de cărbune activ, unde are loc şi hidroliza la CO_2 şi NH_3. Sărurile de cupru se separă sub forma unor complecşi şi pot fi îndepărtate din cînd în cînd prin solubilizare în acid.
Apele reziduale cu pînă la 130 mg/l cianură pot fi prelucrate printr-o singură trecere prin instalaţie ; în cazul concentraţiilor mai mari este necesară recircularea lor.
O altă metodă pentru îndepărtarea cianurilor din reziduurile de la tratarea oţelurilor, fiind considerată ca cea mai sigură, este transformarea chimică. Se cunoaşte, de exemplu, reacţia cu sulfat de fier, cu formarea „albastrului de Berlin" sau „alb de Berlin" şi tratarea cu hipoclorit de sodiu. Cea mai sigură este neutralizarea cu apă oxigenată (procedeul firmei Peroxid-Chemie). Aceasta reacţionează cu cianură şi dă cianat, fără alte produse intermediare. Cianatul hidrolizează uşor cu obţinerea de amoniac, bioxid de carbon, parţial şi azot.

Reacţia de oxidare este controlată de o pereche de electrozi redox, de exemplu, argint/calomel. Potenţialul soluţiei este de circa 700 mV. În timpul adăugării apei oxigenate potenţialul ajunge la 400—500 mV şi sare apoi brusc la ± 0 mV, în momentul existenţei unui mic exces de H_2O_2.
Pentru neutralizarea unui kg de cianură este nevoie de 2,5 kg H_2O_2.

★

Două institute de cercetare japoneze au pus la punct concomitent un procedeu de distrugere a bifenilului policlorurat, cu ajutorul razelor ultraviolete.
După metoda Institutului de cercetări fizice şi chimice, 0,2 g bifenil policlorurat şi 0,07 g sodiu metalic se dizolvă în 10 ml 2-propilalcool, după care soluţia este bombardată cu raze ultraviolete date de o lampă cu mercur de 6 W. Întreaga cantitate de clor este precipitată sub formă de clorură de sodiu într-o perioadă de 6 ore şi 40 min.
Institutul Tokyo Metropolitan Industrial Technology Centre a întreprins cercetări pe care le-a verificat la scară mare. Astfel 1,96 g bifenilpoliclorurat este descompus complet în 15 min. cu o lampă de mercur de 100 W.

★

Societatea niponă Mitsiu Toatsu a pus la punct un procedeu de fabricare a polistirenului degradabil. Se afirmă că acesta are aceleaşi proprietăţi ca polistirenul obişnuit existent. Preţul de cost al produsului degradabil este cu circa 20% mai mare decît la materialului-standard.

★

Societatea italiană Oranzio de Nora a descoperit un electrolizor simplu, care produce o soluţie de clor activ folosind ca materie primă apa de mare.
Întrucît apa de mare este utilizată într-o serie de instalaţii industriale ca fluid de răcire, pentru a rezolva problema circulaţiei acesteia în sistemele de răcire, este necesară distrugerea micro- şi macroorganismelor, în care sînt incluse şi algele prezente în acestea.
Clorul activ în concentraţie suficientă distruge întreaga floră şi organismele conţinute în apa de mare.
Electrolizorul cu ajutorul căruia se obţine soluţia de clor activ, folosit în scopul arătat, este echipat cu anozi cu dimensiuni fixe. Folosind apă de mare, conţinutul de clor din soluţie ajunge la 1—2 g/l.
Se afirmă că acest electrolizor poate fi utilizat la tratarea reziduurilor, precum şi în operaţiile de sterilizare şi oxidare.

★

Thomson şi Mayhan au cercetat polimerizarea stirolului cu plasmă, care a fost obţinută la temperatura camerei într-un cîmp de frecvenţă radio. Randamentul de polimerizare depinde de energia folosită şi poate ajunge pînă la 100%. La energie constantă, cantitatea de polimer creşte direct proporţional cu timpul. Polimerul conţine şi 2% oligomeri solubili. În comparaţie cu polistirolul liniar standard, acesta este mult mai stabil. Fotografii electromicroscopice au arătat că polimerizarea are loc şi sub influenţa razelor de soare. Se apreciază că mecanismul de polimerizare este cationic.

★

A fost pusă la punct fabricarea prin polimerizare radicală a copolimerilor din fenilacetilenă şi anhidrida acidului maleic, cu alternanţă înaltă de molecule. Ca iniţiator a fost folosit acidul azobisizobutironitrilic, polimerizarea termică avînd loc la 100°C, iar cea fotochimică la temperatura camerei. S-au obţinut produse cu greutăţi moleculare $M_n = 100\,000$. Temperatura de solidificare a acestora este de 220°C şi cea de topire de 260°C. Autorii speră ca prin deshidratare să obţină polimeri de bună calitate.

★

În Republica Federală a Germaniei s-a pus la punct un procedeu nou de îndepărtare a oxizilor de azot care se formează în timpul oxidărilor cu acid azotic şi al decapării metalelor neferoase. Gazele se spală cu apă în turnuri legate în serie. În ultima treaptă se adaugă un reactiv care favorizează formarea acidului azotic. Se separă un acid azotic pur de 45%, care poate fi reintrodus în proces. În acest fel se poate recupera pînă la 95% din oxizii de azot.

★

Agenţia pentru Protecţia Mediului Înconjurător (EPA) din S.U.A. a interzis utilizarea ca pesticide, după 25 august 1972, a aldrinului şi dieldrinului, pentru cele mai multe domenii de utilizare. S-a permis folosirea lor doar pentru combaterea termitelor şi împotriva moliilor.
Cu această măsură, EPA a revenit asupra unor decizii din 18 martie 1971.

★

În S.U.A., patru firme producătoare de oţel şi cocs au contractat o instalaţie experimentală de producere a unor pelete de cocs cu rezistenţă mărită, pe baza procedeului Consol-BNR. Producţia va fi de 500 t pelete cocs/zi, uzina costînd 25—30 mil. dolari. Procedeul constă în peletizarea fierbinte directă urmată de calcinare, a unui tip de cărbune bogat în substanţe volatile. Instalaţia va intra în funcţiune în 1974, urmînd ca încercările în furnal să se realizeze în 1975.

★

A fost testată pe animale o nouă substanţă din seria prostaglandinelor, de 50 de ori mai puternică şi cu un efect mai persistent decît corespondentul ei natural, la inhibarea secreţiei gastrice. Noul compus este 16,16-dimetil-PGE_2-metilester.

★

Potrivit afirmaţiei unor cercetători francezi, se poate controla şi anihila efectul de respingere al organismului asupra organelor transplantate, modificînd activitatea unui hormon secretat de timus. Hormonul, timosin, controlează aparent producerea şi maturizarea celulelor din timus care afectează procesul de imunizare.

★

Din putregaiul produs de fungi pe o varietate de pini, a fost izolată o bacterie care ar putea fi implicată simbiotic în creşterea fungilor ce distrug în fiecare an mai mult de 0,4 bilioane metri de scîndură, în statele Washington şi Oregon. Cercetătorii presupun că bacteria livrează azot fungilor. Bacteria are proprietăţi biochimice şi morfologice deosebite, şi din această cauză nu a putut fi clasificată.

✧ ✧ ✧

Am reținut

pentru dumneavoastră

Producția mondială de amoniac a crescut spectaculos în ultimul deceniu ca urmare a cererilor mereu crescînde de îngrășăminte cu azot. Această cerere a generat construirea de noi instalații cu capacități de producție tot mai mari care a dus la situația ca pe plan mondial capacitatea de producție să crească de la 15,6 mil. în anul 1961/62 la 51 mil. t în anul 1971/73, cu un indice mediu anual de creștere de 12,6%. Acest ritm de creștere nu a fost totuși atins de consum fapt ce a dus în prezent la situația creării unor capacități de producție excedentare. Excedentul de capacitate creat, a fost generat după părerile specialiștilor de două cauze principale în afara creșterii efective ale consumului. Acestea sînt: folosirea gazului natural ca sursă de hidrogen pe scară tot mai mare în locul cărbunilor și a fracțiilor petroliere, fapt ce a redus sensibil investiția specifică pe deoparte și perfecționările tehnologice care au permis creșterea capacităților de producție ale liniilor tehnologice pe de altă parte. Astfel în timp ce numai în urmă cu un deceniu capacitățile de producție nu depășeau 400 t/zi în prezent sînt uzuale cele de 1000 t/zi și se construiesc instalații cu capacități de 1 500—1 700 t/zi.

Excedentul de capacități care a apărut în mod deosebit în țările vest europene și în Japonia care au fost mari exportatoare de îngrășăminte cu azot, se datorește și faptului că unele țări importatoare de azot pînă acum un deceniu cum este Coreea, Iranul, Arabia Saudită și Kuweitul și-au dezvoltat o industrie proprie de amoniac, cu care și-au acoperit necesarul intern și au creat și disponibilități de export pentru India și Pakistan.

Australia și Africa de Sud și-au dezvoltat, de asemenea, capacitățile de producție peste necesarul intern, excedentul fiind exportat în India, Pakistan și Indonezia. De asemenea, țările socialiste din răsăritul Europei, dezvoltîndu-și o producție proprie de amoniac au devenit nu numai mari consumatoare de produse proprii ci și țări exportatoare. Dinamica capacităților de producție a amoniacului pe principalele regiuni geografice și pe plan mondial în ultimul deceniu exprimată în mii tone N a fost următoarea:

	1961/62		1971/72	
	mii t	%	mii t	%
Europa de vest	5 200	33,7	13 800	27,1
Europa de răsărit	2 700	17,3	12 250	24,1
Africa	250	1,5	1 000	1,9
America de Nord	4 800	30,7	13 350	26,1
America latină	250	1,6	1 600	3,0
Asia	2 400	15,4	8 650	17,0
Oceania	25	0,2	400	0,8

Din examinarea acestui tabel rezultă că țările socialiste din răsăritul Europei dețin în prezent practic un sfert din capacitatea mondială de producție de amoniac, și în urma dezvoltărilor anunțate este foarte probabil ca în următorii doi—trei ani țările socialiste din răsăritul Europei vor dispune de o capacitate de producție instalată echivalentă cu cea instalată pe continentul nord american. Oricum această dezvoltare a dus la reducerea ponderii țărilor vest europene și nord americane în producția mondială de amoniac.

Dacă se analizează indicele anual de creștere al capacității de producție a amoniacului se constată că, cu excepția Japoniei, acesta a fost mai mare în prima jumătate a deceniului decît în cea de a doua jumătate. Astfel în țările vest europene indicele mediu anual de creștere a scăzut de la 13,0% în perioada 1961/62—1966/67 la 7,6% în perioada 1966/67—1971/72.

În S.U.A. și Canada acest indice a scăzut de la 15,8 la 6,0 în aceleași intervale.

În prima jumătate a acestui deceniu în noile instalații de amoniac s-au folosit după posibilități, gaze naturale, fracțiuni petroliere, cărbuni. Începînd însă din anul 1966/67 s-a renunțat definitiv în majoritatea țărilor la cărbune trecîndu-se pe gaze naturale și pe fracții petroliere în țările care nu dispun de zăcăminte de gaze naturale. La nivelul anului 1971/72 capacitatea mondială de producție a amoniacului exprimată în mii tone a fost repartizată pe următoarele materii prime:

gaze de cocserie	4 600
benzină	10 700
gaze naturale	32 100
alte produse petroliere	3 600

Singurele regiuni care își mențin cărbunele ca sursă de materii prime la dezvoltarea producției de amoniac sînt Japonia și Africa sud.

Este interesant de semnalat faptul că restul consumatorilor de amoniac, în afara sectorului de îngrășăminte, a cunoscut un indice de creștere al consumului mai mare decît cel al sectorului de îngrășăminte. Astfel în prima jumătate a deceniului analizat indicele de creștere al consumului de amoniac pentru alți consumatori a atins 15% anual, iar în a doua jumătate, a atins 20%. Într-o serie de regiuni industriale ca America de Nord și Europa de vest, consumul de amoniac în scopuri tehnice depășește o treime din consumul total. Pe plan mondial se apreciază că acest consum depășește 8 mil. t.

În următorii cinci ani se estimează că pe plan mondial capacitatea de producție a amoniacului va spori la 75 mil./t azot dacă toate proiectele anunțate vor fi realizate. În principal se prevede o rapidă dezvoltare a capacităților de producție în țările în curs de dezvoltare și, în special, în Venezuela și în țările de pe malul golfului persic, unde se prevăd și disponibilități pentru export. India, Indonezia și Qatarul prevăd de asemenea, importante capacități noi de producție pentru amoniac.

În ceea ce privește țările capitaliste din Europa, se întrevede un indice de creștere total de 20% pe cinci ani, ceea ce indică o dezvoltare mult mai lentă decît în deceniul anterior. În principal sînt anunțate instalații noi în Spania, Italia, Turcia și Grecia. În comparație cu acestea, în țările socialiste se întrevede o creștere dublă a capacităților de producție a instalațiilor de amoniac, de-a lungul actualului cincinal, respectiv de 40%. În S.U.A. și Canada realizarea unor noi instalații de amoniac este condiționată de utilizarea unor alte materii prime decît gazele naturale a căror rezerve sînt în curs de epuizare. Se pare că și din acest motiv gazeificarea cărbunilor, respectiv obținerea unui „gaz natural sintetic" (SNG) prezintă tot mai mult interes. Cercetările efectuate în acest domeniu, precum și rezultatele obținute întrevăd posibilitatea folosirii cărbunilor pe această linie atît la viitoarele instalații de amoniac, cît și la cele actuale. În caz contrar producția de amoniac se va concentra continuu în țările ce dețin gaze naturale sau țiței.

În industria acidului azotic s-au realizat în ultimii ani cîteva progrese importante care au permis extinderea rapidă a fabricației, reducerea prețului de cost și în final folosirea lui pe scară largă ca agent de atac

al rocilor fosfatice în locul acidului sulfuric. În general, se poate afirma că fundamental procesul de fabricaţie, respectiv oxidarea amoniacului şi absorbţia în apă a oxizilor rezultaţi nu s-a modificat. Introducerea presiunii la absorbţie, o mai bună recuperare a căldurii, precum şi perfecţionări în proiectarea şi construcţia arzătoarelor şi a coloanelor de absorbţie sînt principalele îmbunătăţiri realizate în ultimii ani în această fabricaţie. În afara acestora a mai apărut necesară rezolvarea a trei mari probleme în fabricaţia acidului azotic, şi anume: tehnologia de fabricaţie a catalizatorului de oxidare a amoniacului, controlul poluării aerului şi fabricaţia de acid azotic concentrat prin aşa-numita metodă directă.

La prima problemă — catalizatorul — trebuie menţionat faptul că consumul de platin avînd o pondere importantă în preţul de cost al acidului azotic, cercetările s-au axat fie pe metoda de recuperare a catalizatorului, fie pe înlocuirea acestuia cu un catalizator mai ieftin.

La cea de a doua problemă — controlul poluării — cercetările au fost determinate de severitatea continuă a legislaţiilor noi cu privire la prevenirea poluării mediului înconjurător şi s-au axat pe perfecţionarea procedeelor de absorbţie.

Cea de a treia problemă, obţinerea directă a acidului azotic concentrat a fost generată de cerinţele consumatorilor care solicită cantităţi tot mai mari de acid azotic concentrat. În cele ce urmează vor fi expuse succint realizările obţinute în ultimii ani pe plan mondial în fiecare din cele trei probleme, care caracterizează în prezent evoluţia tehnologică a fabricaţiei acidului azotic.

În domeniul îmbunătăţirii costurilor de fabricaţie generate de consumul de platin, cercetările s-au orientat pe două direcţii diferite, şi anume:

— introducerea unor filtre care să reţină particulele de platin antrenate de gaze atunci cînd acestea trec peste catalizator;

— îmbunătăţirea proprietăţilor mecanice ale platinului cu reducerea conţinutului în platin al acestora.

Se mai poate vorbi de înlocuirea totală a platinului cu un catalizator mai ieftin, procedeu ce se găseşte abia la început. În ceea ce priveşte obţinerea filtrării gazelor, aceasta nu este nouă. Filtrele confecţionate din fibre de sticlă sau din materiale ceramice folosite de mai mulţi ani prezintă două dezavantaje principale. Primul constă din faptul că aceste materiale nu rezistă la temperaturile ridicate ale gazelor în proces. Al doilea dezavantaj constă din pierderile mari de presiune pe care le provoacă gazelor periclitînd siguranţa instalaţiei.

De acest dezavantaj se bucură şi un procedeu mai nou (OSW) pus la punct în Austria care de altfel s-a dovedit foarte eficient. Procedeul OSW foloseşte ca material filtrant calcarul, care la temperatura de lucru se transformă în oxid de calciu. După reţinerea platinei, catalizatorul se dizolvă în apă, platinul recuperîndu-se prin filtrare.

Un alt procedeu, de asemenea eficient, dar de asemenea nu foarte nou a fost introdus de Degussa. În acest procedeu gazele imediat după ce trec prin sita de platin sînt trecute printr-o sită de oţel inoxidabil rezistent la temperaturi ridicate şi apoi printr-una sau două site cofecţionate dintr-un aliaj conţinînd 20% aur şi 80% paladiu. Platinul din curentul de gaze este capturat pe sita de paladiu în locul acestuia. Sitele de paladiu se înlocuiesc o dată cu cele de platin, pentru recuperarea catalizatorului.

O altă direcţie de cercetare în acest domeniu este cea a compoziţiei catalizatorului. Sita catalitică conţine 90%platin şi 10% rodiu, rolul acestuia fiind de a mări rezistenţa mecanică şi la eroziune a sitei. În ultimul timp o serie de firme specializate au introdus un suport inert deasupra sitei de platin reducînd consumul de platin cu pînă la 60%.

În Uniunea Sovietică şi în alte ţări au început să fie folosiţi oxizi metalici în locul platinului, dar gradul de conversie al amoniacului în oxizi de azot este mai redus. Firma Girdler a lansat acum trei ani un catalizator peletizat confecţionat pe bază de oxizi de cobalt care după experimentarea pe o instalaţie de acid azotic de 180 t/zi se spera că va cunoaşte o largă extindere pe care însă timpul nu a confirmat-o. I.C.I. a anunţat, de asemenea, experimentarea unui catalizator mai ieftin fără ca utilizarea acestuia să se fi extins. Trebuie considerat că în stadiul actual problema se află abia la început şi că în perspectivă se întrevede o reducere a preţului de cost al acidului azotic pe seama înlocuirii platinului cu un catalizator mai ieftin.

Cea de a doua problemă mare din industria acidului azotic este aşa cum s-a mai menţionat cea a poluării mediului înconjurător. În acest sens este de menţionat faptul că nu este economică construcţia unor absorbere mai mari care să ducă la eliminarea unor gaze reziduale cu sub 0,2 % oxizi de azot. Cu cîţiva ani în urmă aceste gaze erau diluate cu aer şi dispersate în atmosferă în astfel de condiţii încît să nu provoace degradări vizibile mediului înconjurător. În prezent, noile legislaţii privind poluarea, în multe ţări şi, în special, în S.U.A., interzic acest lucru, limitînd cantitatea de oxizi de azot totală degajată în atmosferă. Acest fapt a generat noi cercetări care pot fi grupate în următoarele procedee: adsorbţie, absorbţie-incinerare şi reducerea catalitică. Absorbţia, care poate satisface pe deplin exigenţele noilor legislaţii în ceea ce priveşte poluarea atmosferei, prezintă, dezavantajul că generează soluţii reziduale acide ce trebuie neutralizate, epurate etc. Concernele japoneze au experimentat absorbţia oxizilor de azot în soluţii alcaline. Eliminarea oxizilor de azot prin adsorbţie constituie un procedeu ce se află abia la început. S-au încercat cărbunele activ şi sitele moleculare care s-au dovedit a fi cele mai eficiente medii de adsorbţie. Întrucît însă cărbunele activ poate exploda în prezenţa oxizilor de azot, s-a renunţat la folosirea lui aşa încît sitele moleculare au rămas singurele produse pe care sînt axate în prezent cercetările. Cercetările făcute de către un grup de specialişti de la Universitatea din California pe o instalaţie de acid azotic de 120 t/zi apar deosebit de promiţătoare, datorită avantajului pe care îl prezintă acest procedeu la care prin desorbţie, oxizii rezultaţi sînt reintroduşi în circuitul de fabricaţie, mărindu-se pe această cale randamentul în acid azotic. Desorbţia oxizilor de azot se face prin insuflarea de aer la 130—150 °C asupra sitelor. Acest aer cu oxizii antrenaţi este introdus în amestec cu amoniacul peste catalizator.

Cercetările experimentale au dus la concluzia că deteriorarea sitelor moleculare după cîteva cicluri de adsorbţie — desorbţie respectiv scăderea capacităţii de adsorbţie a oxizilor de azot de către acestea este generată de o incompletă desorbţie a umidităţii sitelor în timpul regenerării. Ca urmare aerul folosit la desorbţie este uscat în prealabil cu silicagel. Pînă în prezent acest procedeu apare a fi cel mai eficient şi totodată cel mai economic.

Cea de a doua metodă, incinerarea este apreciată ca prea costisitoare datorită consumului mare de combustibil. Acest procedeu reduce numai aparent poluarea atmosferei întrucît se rezumă numai la reducerea oxizilor de azot superiori la oxizi inferiori.

Reducerea catalitică constituie în prezent metoda cea mai răspîndită în instalaţiile de acid azotic. Ea constă din introducerea gazelor reziduale în amestec cu un combustibil gazos într-un reactor catalitic. Raportul dintre cele două amestecuri de gaze trebuie astfel dozat încît reducerea oxizilor de azot să aibă loc respectiv să nu existe oxigen molecular disponibil. Drept combustibil se poate folosi hidrogenul, amoniacul, butanul, propanul, metanul sau fracţiuni petroliere lichide uşor volatile. Desigur, că în toate ţările care dispun de gaze naturale şi îndeosebi în S.U.A., gazul metan apare evident a fi cel mai ieftin combustibil pentru această reducere catalitică. Dar dacă prin acest procedeu se realizează în mare măsură evitarea poluării atmosferei cu oxizi de azot, atmosfera se poluează cu oxid de carbon şi hidrocarburi nearse datorită necesităţii eliminării oxigenului molecular din amestec, pentru a avea loc reducerea oxizilor de azot. Dacă se intenţionează şi eliminarea acestor noxe înainte de evacuarea acestor gaze în atmosferă, ele ar trebui arse, situaţie în care oxizii de azot se refac, aşa încît afirmaţia făcută de unii specialişti că acest procedeu atît de răspîndit nu este în ultimă analiză decît un compromis este cu totul justificată. În acest procedeu drept catalizator se foloseşte platinul sau paladiul.

În sfîrşit, cea de a treia mare problemă actuală din industria acidului azotic o constituie obţinerea de acid azotic concentrat. La oxidarea amoniacului la fiecare moleculă de acid azotic se formează o moleculă de apă, aşa încît dacă cu aerul folosit pentru oxidare nu s-ar introduce vapori de apă, s-ar putea obţine teoretic un acid azotic de 77,8%. Practic, însă, majoritatea instalaţiilor produc acid azotic de 50—70% fapt determinat de cerinţele principalilor consumatori din trecut. În ultimii ani, alături de industria de îngrăşăminte au apărut şi alţi consumatori mari, ca sectorul organic şi cel al intermediarilor pentru polimeri, care solicită acid azotic concentrat.

Obținerea unui acid azotic de 100% prin distilarea unui acid de 70—77% este neeconomică întrucît la baza coloanei se acumulează cantități mari de amestec azeotropic cu 68,8% acid azotic. De aceea o serie de procedee s-au axat pe folosirea unui agent deshidratant ca azotatul de magneziu sau acidul sulfuric, dar procedeul nu este economic în cazul unor cantități mari de acid azotic. Acest fapt a dus la distilarea acidului azotic în două coloane la presiuni diferite, pentru a deplasa compoziția amestecului azeotropic. Primul procedeu de obținere directă a acidului azotic concentrat, și anume procedeul HOKO a fost pus la punct de Pintsch-Bamag. Mai recent procedee similare au fost puse la punct de Sumitomo în Japonia și de Humphreys și Glasgow în Anglia, care au fost descrise într-un număr anterior. Recent, s-a mai adăugat un nou procedeu pus la punct de Chemical Construction Corp. sub numele de procedeul Hycon, care au ca principal avantaj faptul că poate fi aplicat la instalațiile existente cu un număr minim de utilaje suplimentare.

Majoritatea apei formată la oxidarea amoniacului prin acest procedeu este eliminată din amestecul de gaze într-un condensator sub forma unui acid cu o concentrație de 40% care este introdus apoi în absorber unde acesta se concentrează la 50—65%. Restul gazelor sînt răcite în continuare, condensul rezultat cuprinzînd acid azotic concentrat și oxizi de azot lichid. După aceasta a doua operație de condensare gazele sînt introduse în absorber în timp ce condensatul este introdus în cea de a treia coloană de purificare în care acesta este spălat cu un curent de aer în contracurent pentru eliminarea oxizilor de azot în exces. Acidul rezultat de la această purificare are o concentrație între 75 și 85% și este distilat pentru a obține un acid de peste 98% la vîrful coloanei și un azeotrop la baza coloanei. Oxizii de azot rezultați de la spălarea cu aer a acidului azotic concentrat sînt absorbiți în azeotropul rezultat de la baza coloanei de distilare.

Instalația permite ca circa 50% din producție să fie obținută sub forma de acid de 98%, iar jumătate sub forma de acid de 60%. Dacă nu se solicită decît obținerea unui acid de 90% este posibilă renunțarea la coloana de distilare, obținîndu-se acest acid direct.

Problema gazelor naturale a început să fie tot mai amplu analizată în industria de îngrășăminte cu azot și în industria petrochimică întrucît scăderea continuă a rezervelor în țările mari consumatoare, ca, de exemplu, S.U.A. afectează în mai mare măsură sectorul chimic în care acestea constituie o materie primă foarte convenabilă decît în sectorul termoenergetic unde în ultimă instanță ele pot fi înlocuite cu un alt combustibil. Exportul de metan lichefiat din nordul Africii, în Franța și din Venezuela în Anglia se practică de mai mulți ani, în prezent S.U.A. manifestîndu-și de asemenea interesul pentru importul unei astfel de materii prime cu toate dificultățile legate de transportul și vehicularea acestuia. În industria amoniacului gazul metan constituie materia primă cu ajutorul căreia în anul 1972 s-a realizat peste 60% din producția mondială de amoniac. Cel de al doilea mare consumator de metan în industria chimică este metanolul pentru care capacitatea de producție mondială este de circa 9 milioane tone. Se apreciază că peste 60% din producție folosește ca materie primă metanul.

Din producția mondială de gaze naturale se apreciază că în prezent circa 4% se consumă pentru amoniac și metanol. Din datele recent publicate rezultă că regiunea cu cele mai mari rezerve cunoscute de gaze naturale este Uniunea Sovietică. Țările socialiste dețin în prezent după unii specialiști circa o treime din rezervele mondiale de gaze naturale, ocupînd din acest punct de vedere primul loc în lume. Locul doi îl ocupă țările din Orientul Mijlociu a căror rezerve ating circa 60% din cele ale țărilor socialiste, iar locul trei America de nord a cărei rezerve ating circa 55% din rezervele țărilor socialiste. Țările vest europene au rezerve a cărui nivel atinge 30% din rezervele țărilor socialiste și în principal ale Uniunii Sovietice, iar Africa deține rezerve cam de același ordin de mărime. Dintre țările Orientului Mijlociu, țara care deține cele mai mari rezerve este Iranul, ale căror rezerve, pe țări, se plasează pe locul doi după Uniunea Sovietică. În aceeași clasificare S.U.A. ocupă locul trei. În Europa de vest zăcămintele descoperite în ultimul deceniu au permis o extindere foarte rapidă a utilizării gazelor naturale în Olanda, Anglia, R. F. Germania și Norvegia. Experții apreciază că în ritmul actual al extinderii consumului de gaze naturale în aceste țări ele vor fi constrînse să importe cantități mari de gaze chiar înainte de sfîrșitul acestui deceniu. În Africa 55% din rezervele de gaze naturale ale continentului sînt deținute de Algeria.

Din unele studii de prognoză rezultă că rezervele de gaze naturale ale omenirii la nivelul consumului actual și la volumul rezervelor cunoscute sînt suficiente pentru 40 de ani. Situația reală este însă mult mai acută întrucît se pare că dinamica de creștere a consumului de gaze naturale este mai mare decît cea de descoperire a noilor rezerve, așa încît pentru anumite regiuni ale lumii problema gazelor naturale a generat numeroase studii și cercetări. Se discută tot mai viu necesitatea acordării de prioritate industriei chimice în consumul de gaz metan, în locul altor consumatori. O singură instalație de amoniac de 1000 t/zi consumă o cantitate de gaz metan echivalentă cu a unui oraș vest european de 1,5 mil. locuitori, atît în scopuri casnice, cît și în scopuri industriale. În S.U.A. se prevede ca urmare a scăderii rezervelor o creștere a prețului gazului metan cu 30—40% în următorii cinci ani, preț ce va acoperi cheltuielile de transport și transvazare a gazului metan importat din Australia, Algeria sau U.R.S.S. Această scumpire explică fondurile mari și activitatea intensă ce se desfășoară pe linia cercetării obținerii gazului natural substituit (SNG) din țiței; cărbuni sau chiar din deșeuri combustibile. După unele calcule preliminare prețul gazului natural substituit va fi la nivelul prețului gazului metan importat sau cel mult cu circa 10% mai mare, fără să aducă implicațiile de balanță comercială pe care le aduce oricărei țări un import masiv și continuu. Situația aceasta este valabilă atît pentru țările din nordul Americii, cît și pentru cele din vestul Europei. Din aceste motive în timp ce în ultimii cinci ani noile instalații de amoniac din vestul Europei au fost construite pe gaz metan și o serie de instalații mai vechi au fost trecute pe gaz metan, în următorii ani noile instalații sînt prevăzute pe fracții petroliere lichide, datorită faptului că țițeiul se poate importa și transporta cu mai multă ușurință decît metanul. O nouă instalație aflată în fază de proiectare în Austria este proiectată atît pe gaze naturale cît și pe fracții petroliere. Revenirea la fracții petroliere va duce în mod inerent la o creștere a prețului de cost al amoniacului, și nu constituie nici ea o soluție de lungă durată întrucît rezervele materiale de petrol cunoscute nu depășesc nici ele consumul pe următorii 40 de ani. Acesta este motivul pentru care, pînă la obținerea hidrogenului din apa de mare, pe o cale economică sau cu ajutorul energiei electrice obținute în condiții extrem de avantajoase, industria amoniacului ar trebui indirect să revină la cărbune prin intermediul gazului natural substituit, deși investițiile vor fi în mod inerent substanțial mărite.

Aceste nivele uriașe de investiții au determinat pe unii specialiști să orienteze cercetările pe metanarea gazului de apă obținut în condiții clasice. Primul proiect de sinteză a gazului metan din cărbuni a fost definitivat urmînd ca în Scoția să se realizeze o astfel de instalație.

Pe de altă parte extinderea fabricației de SNG poate schimba întreaga balanță de hidrocarburi lichide în industria prelucrării țițeiului, întrucît vor rezulta și fracții lichide ce urmează a fi prelucrate.

După toate previziunile, la sfîrșitul acestui secol, omenirea va reveni la cărbuni ale căror rezerve cunoscute depășesc necesarul omenirii pentru cîteva secole. Această fază va fi depășită numai dacă omenirea va dispune de reactori nucleari reproducători. Pentru moment solicitările tot mai mari de metan au determinat ca țările ce dețin zăcăminte bogate să organizeze exportul acestora. În această situație se află U.R.S.S., Venezuela, Algeria și în curînd vor deveni exportatoare Nigeria, Arabia Saudită și alte țări de pe malul golfului Persic. Este probabil că atît timp cît se va putea asigura alimentarea cu gaz metan prin import valorificarea cărbunelui pe linia gazului natural substituit nu va cunoaște o extindere proporțională cu necesitățile reale de gaze naturale.

Acidul acetic se produce în prezent pe scară industrială prin următoarele trei procedee:

— prin oxidarea acetaldehidei, obținută la rîndul său prin oxidarea etilenei, care implică investiții mari;

— prin oxidarea butanilor, cu formarea de numeroase produse secundare;

— prin carbonilarea metanolului la temperatura de 250°C și la presiuni ridicate pe baza unui procedeu pus la punct de Reppe, industrializat de grupul BASF, care implică operații complicate de purificare.

Grupul Monsanto a cercetat carbonilarea metanolului la presiuni reduse, întrucît cele două materii prime folosite, oxidul de carbon şi metanolul sînt ieftine. Cercetările au început în anul 1967 fiind finalizate prin punerea în funcţiune a unei instalaţii de 140 000 t/an, instalaţie ce este compactă, ocupînd un teren de 40×60 m, în care este inclusă secţia de reacţie, de purificare a produsului finit şi secţii de regenerare a catalizatorului. Instalaţia a fost pusă în funcţiune în luna noiembrie 1970 şi de atunci orice perfecţionare tehnologică adusă în pilot a fost transpusă în instalaţie.

Reacţia de carbonilare decurge în mediu lichid în condiţii blînde de presiune şi temperatură. Sistemul catalitic folosit conţine rodiu şi iod. Catalizatorul este foarte activ şi totodată foarte selectiv în aceste condiţii de lucru. Randamentul în acid acetic faţă de metanol depăşeşte 99%, iar faţă de oxid de carbon 90%. Ca subproduse se formează bioxidul de carbon şi hidrogenul prin reacţia dintre oxid de carbon şi apă. Deşi sinteza decurge în fază lichidă procesul este continuu. Acidul acetic evacuat din reactor este supus unor operaţii convenţionale de purificare prin distilare. Fracţiile uşoare din reactor împreună cu fracţiile uşoare de la coloana de distilare sînt recirculate în reactor. Gazele reziduale sînt controlate de un analizor continuu care nu permite evacuarea în atmosferă a oxidului de carbon. Acidul acetic împreună cu apa este evacuat din ultima coloană de distilare şi trecut într-o coloană de uscare după care este supus unei noi distilări pentru separarea unor mici cantităţi de acid propionic. Numărul mare de reciclări din instalaţie şi necesitatea respectării parametrilor funcţionali cu stricteţe pentru obţinerea randamentelor a impus folosirea a 10 analizoare de proces continuu. Procesul este condus în instalaţie cu ajutorul unui calculator electronic care primeşte 175 informaţii pe baza cărora conduce instalaţia. Acest calculator efectuează o dată pe zi bilanţul financiar al instalaţiei şi îl compară cu parametrii proiectaţi şi cu realizările zilei anterioare. Acidul acetic realizat este superior calitativ acidului acetic alimentar, celui de tip reactiv sau celui prevăzut în farmacopeea Statelor Unite. El are un conţinut minim de 99,9%, punct de îngheţare 16,5°C, conţinut în apă maxim 0,03%, conţinut în acid formic maxim 0,03%, conţinut în acetaldehida 0,004%, fier sub 1 ppm, cloruri sub 1 ppm, materii nevolatile sub 10 ppm şi interval de distilare 0,4°C.

După un interval de 8 luni de la pornire instalaţia descrisă a fost oprită pentru revizuire, şi după alte 14 luni din nou. Cu prilejul acestor revizii nu au apărut indicaţii cu privire la vreo uzură prematură a utilajelor. Cei doi ani de exploatare a instalaţiei au permis grupului Monsanto să tragă concluzia că acest procedeu permite obţinerea celui mai redus preţ de cost al acidului acetic, dintre toate procedeele aplicate industrial pînă în prezent.

Consumul de acid acetic creşte în medie cu 8% anual în S.U.A., nivelul producţiei fiind în anul 1971 de circa 900 000 t/an. Din producţia totală de acid acetic circa 30% este destinată fabricării anhidridei acetice care este la rîndul său la fabricarea fibrelor acetat şi a unor materiale plastice. Fabricaţia acetatului de vinil preia singură 40% din producţia de acid acetic a Statelor Unite. Un nou consumator a cărui pondere se întrevede a creşte sensibil în perspectivă este acidul tereftalic folosit la fabricarea fibrelor poliesterice la care acidul acetic este folosit drept solvent. În condiţiile creşterii consumului de acid acetic procedeul de carbonilare a metanolului va cîştiga probabil teren în dauna procedeului de oxidare a acetaldehidei care în prezent deţin primul loc în fabricarea acidului acetic.

Acidul acrilic se poate realiza prin două noi procedee competitive care deschid noi domenii de aplicaţii esterilor acestuia în fabricarea de materiale plastice, pelicule şi adezive. Fabricarea acrilaţilor şi respectiv a acidului acrilic pe scară industrială a început în anul 1927 pornind de la etilencianhidrină. Apoi Reppe a realizat un nou procedeu pornind de la acetilenă şi carbonil de nichel. Un alt procedeu, de asemenea, industrializat a pornit de la cetonă prin propiolactonă, iar în ultimul timp s-a industrializat, de asemenea un procedeu de alcooliză a acrilonitrilului. Dezavantajele pe care le prezintă fiecare din procedeele menţionate au determinat atît pe cercetătorii japonezi, cît şi pe cei din S.U.A. să pornească de la materii prime mai ieftine cum sînt: etilena şi propilena.

Creşterea consumului şi în mod corespunzător a producţiei de etilenă a dus la imense cantităţi de propilenă care, după cum se ştie, nu este tot atît de solicitată cu toate că oxosinteza acrilonitrilului şi polipropilena sînt produse a căror dinamică de creştere a producţiei este accelerată. Cercetările axate pe oxidarea propilenei la acid acrilic au început independent şi cam în acelaşi timp atît în S.U.A. de către Union Carbide, cît şi în Japonia de către Japan Catalitic Chemical Industry. În procedeul pus la punct în Japonia (procedeul Shokubai) propilena amestecată cu aer şi vapori de apă este introdusă într-un şir de reactoare multitubulare umplut cu catalizator în strat fix, din care căldura de reacţie este preluată de un fluid care circulă în spaţiul intertubular şi care este la rîndul său răcit generînd abur.

Amestecul de gaze rezultat din reactor este introdus într-un absorber din care acidul acrilic este preluat sub formă de soluţie apoasă. Din soluţie, acidul acrilic este separat prin extracţie cu un solvent. Acidul acrilic se separă din această soluţie prin distilare. Acidul acrilic astfel purificat este esterificat direct în proces continuu. Din fracţia de gaze care rezultă din primul reactor se poate separa acroleina.

Consumurile specifice pe tona de acid acrilic la un nivel de producţie de 50 000 t/an, sînt următoarele: propilenă 0,75 t/t, catalizatori şi alte chimicale 6 000 yeni/t, aburi 3 t/t, energie electrică 550 kwh şi apă 50 kg.

În cazul unei instalaţii continue de acrilat de metil la o capacitate de producţie de 20 000 t/an consumurile specifice pe tona de ester sînt următoarele: acid acrilic 0,9 t, metanol 0,4 t, catalizatori şi alte chimicale 3 000 yeni/t, abur 5,5 t, energie electrică 40 kwh, apă 20 kg.

În condiţiile Japoniei, la nivelul anului 1972, costul unei instalaţii de 50 000 t/an de acid acrilic este estimat la limita bateriei la două miliarde yeni, iar costul unei instalaţii de acrilat de metil de 20 000 t/an în aceleaşi condiţii este estimat la 290 mil. yeni.

Cercetările pentru punerea la punct a acestui procedeu au început în anul 1960 şi s-au axat pe oxidarea propilenei în fază de vapori cu aer. Pe rînd au fost puse la punct procedee catalitice pentru obţinerea acroleinei, a acidului acrilic şi separat prin amonoxidarea propilenei, a acrilonitrilului.

Cercetările în fază de laborator au pornit de la cercetarea catalizatorilor de oxidare obţinîndu-se un catalizator care permite obţinerea directă a acroleinei. Apoi, s-a cercetat oxidarea catalitică a acroleinei la acid acrilic iar, în final, s-au cercetat catalizatori care permit oxidarea într-o singură fază a propilenei la acid acrilic. Pe baza acestor cercetări în anul 1966 a fost pusă în funcţiune o instalaţie-pilot cu o capacitate de producţie de 10 t/lună. Timp de doi ani s-au cercetat pe această instalaţie în principal următorii factori: activitatea industrială a catalizatorului de oxidare, condiţiile optime de oxidare, prevenirea proceselor de polimerizare, alegerea materialelor de construcţie pentru utilaje, maşini de prevenirea exploziilor şi a incendiilor.

Pe baza datelor culese s-a luat în 1968 hotărîrea să se construiască o instalaţie cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an exprimate în esteri. În martie 1970 instalaţia a fost pusă în funcţiune, iar în mai 1971 a fost extinsă la 18 000 t/an. În prezent se construieşte o nouă instalaţie de 20 000 t/an pe acelaşi amplasament. În anul 1972 s-a acordat grupului francez Ugine-Kuhlmann licenţa pentru acest procedeu.

Sistemul de catalizatori folosit conţine un amestec de oxizi metalici în care predomină oxidul de molibden. Oxidul de telur folosit în amestec mărea selectivitatea catalizatorului pentru acidul acrilic. Volatilitatea ridicată a telurului însă scurta durata de utilizare a acestuia. Din aceste motive cercetările s-au axat pe găsirea unui sistem catalitic care să asigure desfăşurarea oxidării în două trepte, şi anume oxidarea propilenei la acroleină şi în continuare oxidarea acroleinei la acid acrilic. Acesta este motivul pentru care se folosesc două reactoare montate în serie. Adaosul de abur are rolul de a mări selectivitatea reacţiei de oxidare şi de a grăbi desorbţia acroleinei şi a acidului acrilic de pe suprafaţa catalizatorului.

Procesul de oxidare decurge practic la presiunea atmosferică, iar timpul de contact dintre reactanţi şi catalizator este de ordinul a cîteva secunde. Dacă timpul de contact creşte se formează cantităţi mai mari de acroleină şi cantităţi mai mici de acid acrilic, acroleina fiind supusă combustiei. Randamentele de conversie ale propilenei la acid acrilic în procesul în două trepte sînt atît de bune, încît reciclarea gazelor nereacţionate nu apare economică.

Cercetările efectuate au permis să se tragă concluzia că acidul acrilic obținut prin oxidarea propilenei manifestă o tendință mai mare de polimerizare în fazele de recuperare și purificare decît acidul acrilic obținut prin alte metode, datorită probabil existenței unor subproduse necunoscute care acționează ca inițiatori de polimerizare. În urma acestei constatări s-au luat măsuri corespunzătoare atît prin proiectarea coloanelor, cît și prin folosirea unor inhibitori de polimerizare adecvați. În ceea ce privește alegerea materialelor de construcție ale utilajelor, experiența acumulată a permis înlocuirea aliajelor speciale la majoritatea utilajelor cu oțeluri inoxidabile. Puritatea acidului acrilic obținut depășește 99,5%. Conținutul în acid propionic este de sub 1 000 ppm. Instalația descrisă nu produce noxe sau ape reziduale care trebuie supuse vreunui tratament special. Gazele reziduale sînt arse cu recuperarea căldurii, iar apele reziduale sînt introduse într-o instalație obișnuită de epurare biologică. Experții grupului apreciază că avantajele pe care le oferă acest procedeu va duce la o rapidă extindere a folosirii lui întrucît permite o reducere a prețului de cost a acidului acrilic și a esterilor săi.

Cel de al doilea nou procedeu pentru obținerea acidului acrilic pornește de la etilenă, oxid de carbon și oxigen folosind ca mediu de reacție acidul acetic. Din reacție rezultă un amestec de acid acrilic și acid betaacetoxipropionic, acest din urmă compus fiind cracat termic într-o moleculă de acid acrilic și una de acid acetic.

Reactorul în care decurge reacția la temperaturi de circa 180°C și presiuni de 77 at. este căptușit cu titan. Gazele ce rezultă din reactor trec printr-un condensator care separă produsele de reacție și sînt apoi reciclate.

Condensatul saturat în etilenă și oxid de carbon este decomprimat la presiunea atmosferică pentru separarea acestor doi reactanți care sînt reciclați după o nouă comprimare. Produsele de reacție lichide sînt supuse unei distilări. În prima coloană sînt separate produsele cu punct de fierbere coborît ca, de exemplu, acetatul de metil. În cea de a doua coloană este separat acidul acetic care este reciclat. În cea de a treia coloană care funcționează la presiune redusă se separă pe la partea superioară acidul acrilic, iar pe la partea inferioară acidul betaoxipropionic și anhidrida acestuia. Catalizatorul este recuperat și reciclat în reactor. El este similar celui folosit la oxidarea în fază lichidă a etilenei la acetaldehidă și la fabricarea acetatului de vinil. În mod practic este vorba de un sistem de clorură de paladiu și clorură de cupru. În prima fază etilena este oxidată și carbonilată la acid acrilic pe seama reducerii paladiului. Paladiul este reoxidat de către clorura cuprică care trece în clorură cuproasă. Aceasta este reoxidată la rîndul ei în clorură cuprică cu ajutorul oxigenului. Toate aceste reacții decurg în mod practic concomitent în fază lichidă. Pentru obținerea unor randamente bune întreaga instalație trebuie să fie perfect anhidră. Urme mici de apă oxidează etilena la acetat de vinil, acetaldehidă și la alte subproduse. Pentru menținerea acestor condiții se folosește ca agent deshidratant anhidrida acetică, cu atît mai mult, cu cît prin reacții secundare se formează mici cantități de apă. Cele mai bune randamente se obțin folosind un raport de 1:1 între etilenă și oxid de carbon, 10—20% anhidridă acetică în mediu de reacție și o concentrație în catalizatori de 0,1%, clorură de paladiu 0,5%, clorură de litiu, acetat de litiu și clorură cuprică. În aceste condiții selectivitatea carbonilării la acid acrilic și beta-acetoxipropionic atinge 75—80 moli %. Deși din datele publicate nu rezultă suficiente elemente de calcul care să permită efectuarea unei analize economice, apare evident pentru moment că acest procedeu apare mai dezavantajos în comparație cu procedeul japonez descris anterior întrucît folosește presiuni ridicate, reactanți mai scumpi (etilenă oxid de carbon și oxigen), catalizatori mai scumpi și ridică datorită temperaturii și probleme de coroziune mai acute. Cercetările pe linia carbonilării olefinelor s-au extins și la carbonilarea propilenei în speranța că se va obține acid metacrilic. Rezultatele obținute au infirmat ipotezele inițiale, principalul produs obținut fiind în acest caz acidul crotonic.

În fabricația caprolactamei sulfatul de amoniu care rezultă ca subprodus a devenit în ultimii ani un deșeu din ce în ce mai greu vandabil, prețul acestuia scăzînd pe măsura apariției unor noi capacități de producție de caprolactamă. Această situație a generat noi cercetări pentru îmbunătățirea procedeului de fabricație a caprolactamei în sensul găsirii unei variante tehnologice care să permită reducerea cantității de sulfat de amoniu rezultat. În acest sens grupul olandez Stamicarbon a pus la punct un nou procedeu denumit HPO (hidroxilaminsulfatoximă) care cuprinde următoarele patru faze:

— Fabricarea hidroxilaminei prin hidrogenarea nitraților în soluție în prezența unor catalizatori metalici în suspensie
— Reacția de oximare în prezența unui solvent
— Separarea oximei de solvent prin distilare
— Absorbția gazelor nitroase prin recircularea soluțiilor tampon cu producție simultană de nitrați și cu conversia amoniacului la azot.

Fabricarea hidroxilaminei se realizează prin hidrogenarea unor soluții de nitrați folosind ca mediu de reacție o soluție de fosfați alcalini ce au rolul de substanțe tampon și drept catalizatori metale nobile în suspensie. Hidroxilamina formată este tratată în contracurent cu ciclohexanona în reactoare de oximare pentru obținerea ciclohexanonoximei folosind toluenul ca solvent pentru oximă. Din reacție produsele rezultate se separă în două straturi, cel superior conținînd ciclohexanonoximă în toluen și cel inferior apos. Stratul organic superior, după ce este spălat cu apă este trimis la separarea toluenului de ciclohexanonoximă. Stratul apos este spălat cu toluen pentru extracția ciclohexanonoximei dizolvate. Toluenul este separat de ciclohexanonoximă prin distilare în vid și după o purificare prealabilă este recirculat la oximare. Oxima este trecută în caprolactamă prin transpoziție Beckmann.

Stratul inferior apos de la oximare, după extragerea oximei cu toluen este răcit și folosit ca mediu de absorbție pentru oxidul și bioxidul de azot. Cu acest prilej se formează ionii nitrați folosiți la fabricarea hidroxilaminei în timp ce ionii de amoniu obținuți ca subprodus la fabricația hidroxilaminei sînt descompuși. Oxizii de azot necesari acestei absorbții se realizează prin oxidarea amoniacului în prezența platinei cu valorificarea căldurii de reacție.

Randamentul de conversie al amoniacului în oximă este de circa 58%, iar randamentul de conversie al ciclohexanonei în ciclohexanonoximă de 100%. Conținutul în toluen al oximei nu depășește 0,005%.

Se afirmă că acest procedeu care permite reducerea cantității de sulfat de amoniu rezultat ca subprodus la 40% din cît rezultă prin procedeul Raschig permite reducerea prețului de cost al caprolactamei cu circa 25%. Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de caprolactamă prin procedeul convențional și prin procedeul Raschig sînt următoarele:

	Procedeul convențional	Procedeu HPO
Benzen T	0,995	0,995
Hidrogen t	0,078	0,162
Amoniac t	1,513	0,743
Bioxid de carbon t	0,415	—
Bioxid de sulf t	1,34	—
Oleum t	1,36	1,36
Apă tehnologică m^3	9,03	3,17
Abur t	12,24	11,85
Energie electrică kwh	430	430
Apă de răcire m^3	1690	1500

Din examinarea acestor consumuri nu se desprind reduceri substanțiale la materii prime care să justifice reducerea prețului de cost în proporția menționată întrucît ele apar la procesul de cristalizare al sulfatului de amoniu, unde consumul de abur pe tona de caprolactamă scade de la 2 la 0,8 t, de energie de la 50 la 20 kwh/t, cel de apă de răcire de la 300 la 120 m^3, precum și cheltuielile de manipulare ale sulfatului de amoniu care se reduc proporțional.

Procedeul descris a fost cercetat începînd din anul 1959 și experimentat într-o instalație-pilot din anul 1965 pînă în anul 1970. În anul 1972 s-a pus în funcțiune o instalație industrială la Flixborough în Anglia, cu o capacitate de producție de 71 800 t/an ciclohexanonoximă, o altă instalație similară în S.U.A. și o a treia în Japonia.

Înlocuirea produselor naturale cu cele sintetice cu proprietăți egale sau superioare constituie unul din principalele roluri ale chimiei moderne, în această direcție depunîndu-se eforturi de cercetare susținute. Dintre numeroasele progrese realizate pe această linie în ultimul timp în nota de față se vor menționa doar două exemple interesante din domeniul petrochimiei.

Cauciucul poliizoprenic, forma cea mai corectă de înlocuire a cauciucului natural, deși este industrializat în numeroase instalații prin cel puțin trei procedee nu a eșit din sfera de preocupare a cercetătorilor în vederea perfecționării acestora. În acest sens, în Japonia s-a realizat un procedeu simplificat de obținerea izoprenului din izobutenă și formaldehidă a cărui investiții sînt mai mici cu circa 10% în comparație cu procedeele convenționale. În acest procedeu o moleculă de izobutenă se condensează cu o moleculă de formaldehidă cu formarea unei molecule de izopren și a unei molecule de apă. Pe același principiu se bazează și procedeul francez IFP dar randamentele slabe și viața scurtă a catalizatorului a determinat pe autorii acestui procedeu să recurgă la realizarea izoprenului în două faze. În prima fază se obține un produs ciclic intermediar care este apoi cracat la izopren, formaldehidă și apă. Alte procedee industriale ca SNAM și Goodyear — Scientific Design care pornesc de la alte materii prime, folosesc de asemenea mai multe faze de fabricație pentru realizarea izoprenului.

Principala caracteristică a procedeului Takeda de realizare a izoprenului într-o singură fază constă în utilizarea unor catalizatori de mare selectivitate a căror punere la punct a necesitat șase ani de cercetări susținute efectuate atît în laboratoarele concernului, cît și în cele ale Institutului de cercetări fizice și chimice din Tokio.

Catalizatorul, care după declarațiile experților japonezi este un amestec de catalizatori solizi acizi conține bioxid de siliciu și oxid de antimoniu. Adausul unor alți oxizi în cantități minime influențează direct randamentul în izopren. Oxidul de aluminiu, de asemenea în cantități mici prelungește viața catalizatorului. În procedeul Takeda reacția de formare a izoprenului decurge la presiune aproape atmosferică și la temperatura de 300°C în aceste condiții catalizatorul avînd o perioadă de utilizare de circa un an. Instalația de obținere a izoprenului este alcătuită dintr-un preîncălzitor în care cei doi reactanți sînt preîncălziți la temperatura de reacție, două reactoare cu catalizator în strat fix ce funcționează alternativ cîteva coloane pentru separarea și purificarea izoprenului. Dintre cele două reactoare, în timp ce unul funcționează, celălalt este suflat cu aer pentru combustia cocsului și regenerarea catalizatorului. Ca ordin de mărime, pentru o instalație de izopren de 60 000 t/an volumul de catalizator necesar este de 150 m^3 repartizat în mai multe reactoare. Experiențele efectuate la nivel de instalație-pilot permit să se concludă că regimul optim de funcționare al catalizatorului este de 6 ore după care alte șase ore este supus regenerării. Instalația-pilot a funcționat timp de un an la o capacitate de producție de 170 kg izopren pe zi, folosind ca materii prime o fracție de izobutenă conținînd minim 95% izobutenă obținută prin distilarea sau extracția cu acid sulfuric a fracției C_4 din care s-a extras în prealabil butadiena. O altă materie primă ce poate fi folosită în acest procedeu în locul izobutenei este butanolul terțiar care se supune deshidratării în reactor fără sa se modifice instalația sau condițiile de funcționare ale acesteia.

O estimare a unei instalații de fabricarea izoprenului la o capacitate de producție de 60 000 t/an în care este inclusă și secția de extracție a izobutenei din fracția C_4 cu acid sulfuric, precum și secția de oxidare a metanolului la formaldehidă în prezența unui catalizator de argint la nivelul costurilor din Japonia duce la o investiție de 10,7 milioane dolari.

Este de subliniat faptul că procedeul Takeda decurgînd într-o singură fază, consumul de formaldehidă și respectiv de metanol necesar obținerii acestuia este mai redus decît în procedeul IFP. În procesul Takeda pe tonă de izopren rezultă circa 0,35 t subproduse din care se pot recupera o parte și refolosi în proces. Pentru separarea izoprenului, Takeda a proiectat o instalație de separare nouă, la care, pe scară industrială apreciază că va reduce consumul de energie electrică cu peste 60% față de cel al instalațiilor convenționale. În comparație cu procedeele convenționale însă, consumul de apă de răcire este cu 30% mai mare iar cel de aburi cu circa 60% mai mare. Izoprenul rezultat prin procedeul Takeda conține peste 99,5% izopren și sub 3 p.p.m. ciclopentadienă și sub 10 p.p.m. piperilenă. Cauciucul *cis*-1-4 poliizoprenic realizat cu acest monomer are un conținut în *cis*-polimer la fel de ridicat ca și cauciucul rezultat în două faze prin procedeul IFP sau ca cel rezultat în trei faze prin procedeul Goodyear pornind de la propilenă.

Un alt produs de sinteză cu largi perspective de întrebuințare este hîrtia sintetică realizată sub formă de filme de polimeri modificați, ca înlocuitoare a hîrtiei pe bază de celuloză. Cercetările în acest domeniu se găsesc într-o fază avansată în special în Japonia unde criza de celuloză se face mai resimțită decît în alte țări. Cu toate acestea în prezent specialiștii se găsesc într-un impas cu aplicarea procedeelor elaborate datorită prețului ridicat de cost a hîrtiei sintetice care este în general de 3—4 ori mai mare decît cel al hîrtiei pe bază de celuloză. După unii experți, deși în Japonia în anul 1973 s-ar putea consuma 90 000 t hîrtie sintetică, nu se prevede în realitate un consum mai mare de 5 000 t.

Ca materie primă în fabricarea hîrtiei sintetice se folosește polietilena de presiune joasă sau polipropilena. În anumite scopuri speciale vor putea fi utilizate ca înlocuitori ai hîrtiei filme acrilice sau poliesterice. Spre deosebire de primele hîrtii sintetice a căror tehnologii impuneau utilaje speciale, diferite de cele existente, în industria hîrtiei și celulozei, noile tipuri de hîrtie sintetice se pot realiza în instalațiile existente de hîrtie și celuloză. Aceasta permite pentru început lansarea unor hîrtii semisintetice în sensul că acestea sînt amestecuri de celuloză cu diferiți polimeri. Fabricarea hîrtiilor integral sintetice pe scară largă este după părerea specialiștilor japonezi o problemă ce va deveni actuală abia după cîțiva ani întrucît în prezent astfel de hîrtii costă între 42 și 66 cenți/kg în timp ce hîrtia celulozică costă între 20 și 27 cenți/kg. În perspectivă se estimează că prețul celulozei în Japonia va crește în timp ce cel al polimerilor este posibil să scadă ca urmare a îmbunătățirilor tehnologice ce se întrevăd a se aduce. Pînă atunci hîrtia sintetică se întrevede a avea întrebuințări limitate speciale. Astfel hîrtia din polipropilenă va înlocui hîrtia celulozică la izolarea cablurilor de tensiune înaltă datorită proprietăților electroizolante superioare. Hîrtia acrilică înlocuiește hîrtia celulozică la ambalarea unor produse ce ambalează la temperaturi ridicate. Alte aplicații speciale se întrevăd la fabricarea hîrtiei fotosensibile. Printre îmbunătățirile tehnologice ce se întrevăd a se realiza în domeniul hîrtiei sintetice se menționează obținerea directă de mici fibre în reactorul de polimerizare. O altă variantă ce se întrevede a se realiza constă din transformarea polimerului în masă instantaneu în fibre sau obținerea de filme cu polimeri orientați.

Cercetările axate pe obținerea de hîrtii sintetice efectuate în Japonia sînt așteptate cu mult interes și în alte țări în care consumul de celuloză pentru hîrtie, în continuă creștere nu poate fi acoperit din producția proprie. Licențele japoneze au fost recent achiziționate atît de unele firme din S.U.A., cît și de firma Hoechst din R. F. a Germaniei. După unele estimări, producția de hîrtie sintetică va atinge 100 000 t în anul 1977 pe poliolefine, iar în 1980 se vor produce 20 000 t hîrtie poliacrilică și circa 30 000 t hîrtie poliesterică.

★ ★ ★

★

În Uniunea Sovietică, în ţinutul Sajan, se va construi unul din cele mai mari combinate de aluminiu din ţară. Proiectul a fost realizat de un institut din Irkutsk. Alimentarea cu energie electrică va fi asigurată de către hidrocentrala care se construieşte în prezent în apropiere de Schuschens Koe, cu o capacitate de 6,4 mil. kW.
În acest ţinut, în partea de nord-vest a lacului Baikal, se formează o nouă regiune industrială a U.R.S.S. cu o sută de întreprinderi mari şi mijlocii, din care 30 de uzine pentru prelucrarea metalelor feroase şi neferoase, 13 uzine electrotehnice, o fabrică de vagoane, 17 combinate pentru materiale de construcţie şi 10 fabrici pentru industria alimentară.

★

În Iugoslavia, lîngă Ginovce, întreprinderea de exploatare şi prelucrare a bentonitei „Bentomak" construieşte o instalaţie de granulare a bentonitei cu o capacitate de 5 000 t/an. Investiţiile se ridică la 2 mil. dinari noi (17 dinari noi = 1 dolar).
Granulele de bentonită vor fi utilizate în producţia insecticidelor şi pesticidelor.

★

În anul 1958, Bulgaria a început la combinatul chimic „Werike" producţia de detergenţi sintetici, fabricîndu-se în acel an 50 t detergent „Alka". În anul 1969 producţia a fost de 28 700 t şi în 1970 de 38 150 t. Pînă în 1975 se vor produce în total 128 000 t detergenţi sintetici şi 9 000 t detergenţi pe bază de grăsimi naturale (1970 : 7 400 t) şi 26 000 t săpun (1970 : 24 200 t).
Producţia totală de săpunuri şi detergenţi în 1970 a fost de 69 750 t, din care s-au exportat 2 800 t, pe cînd importul se ridica la 1 000 t. În 1975, producţia totală va fi de 163 000 t, din care 62 000 t sînt disponibile pentru export. Importul va fi în 1975 de ordinul de mărime 1 000 t, la fel ca în 1970.
Mărimea producţiei de detergenţi sintetici se realizează parţial cu instalaţii din vest. Astfel, în 1970, s-a încheiat un contract cu „Sp A Ing. Mario Ballestra", Italia, pentru livrarea unei instalaţii complete pentru detergenţi sintetici (valoarea contractului 400 mil. lire, deci 2,33 mil. mărci R.F.G.).

★

În cadrul protocolului încheiat în martie 1972, Bulgaria va da asistenţă tehnică Egiptului la o serie de proiecte în cadrul celui de-al 3-lea plan de industrializare a ţării. Printre acestea se numără şi instalaţia de ferosiliciu de 28 000 t/an, care urmează să se construiască la Edfon. Această fabrică a fost planificată deja în 1963, ca unul dintre marii consumatori de energie electrică produsă de hidrocentrala de la Assuan.

★

În Anglia, la Stanlow, Cheshire, a intrat în funcţiune o fabrică de fenol capabilă să producă anual 100 000 t fenol şi 60 000 t acetonă. Fabrica, construită de firma Kellogg, lucrează după procedeul B. P. Chemical, bazat pe oxidarea cumenului.
O instalaţie asemănătoare este în curs de realizare în Franţa, în cadrul rafinăriei de la Panillac, lîngă Bordeaux.

★

În Anglia, la Coleshill, lîngă Birmingham, societatea Simon Carves va începe în curînd construcţia unui complex integrat, primul de acest fel din Europa, privind distrugerea suspensiilor reziduale.
Investiţiile sînt evaluate la 4 mil. lire şi urmează a se realiza pînă la sfîrşitul anului 1974.
Instalaţia va prelucra zilnic circa 2 200 m^3 suspensii.

★

În Anglia, la Teesside şi Scunthorpe, au intrat în funcţiune două unităţi de separare a aerului, cu o capacitate zilnică fiecare de 750 t. Oxigenul rezultat va fi folosit în întregime de industria oţelului din aceste localităţi.
Ambele fabrici au fost construite de British Oxygen Co.

★

În S.U.A. societatea suedeză Perstop urmează să înceapă în curînd construirea unei instalaţii pentru producerea la scară industrială a trimetilolpropanului, după o tehnologie proprie.
Acest polialcool alifatic cu trei grupe hidroxil primare se foloseşte la fabricarea: poliesterilor, polimetanului, plastifianţilor, lubrifianţilor sintetici, uleiurilor uscate.

★

În S.U.A., la Albany, statul Oregon, a început construcţia unei instalaţii pentru producerea anuală a 52 000 t formaldehidă şi 68 000 t adezivi.
Formaldehida va intra în funcţiune la începutul acestui an, iar răşinile în a doua parte a anului.
Proiectul include un sistem de control privind reducerea completă a poluării aerului şi apei. În acest sens apa este reciclată în întregime.

★

Producţia industriei chimice a Republicii Democrate Germane a crescut în 1971 cu 5,6%, faţă de 1970, la o creştere concomitentă a producţiei industriale de 5,5%. În cadrul industriei chimice s-au obţinut următoarele rezultate:

	1970	1971	Modificare, %
Chimicale:			
acid clorhidric (HCl)	77,9	84,9	+ 9,0
amoniac (NH_3)	585,0	700,0	+19,7
sulf	109,0	99,9	− 8,3
sulfură de carbon	46,9	49,2	+ 4,9
acid sulfuric	1099,0	1076,0	− 2,1
sodă calcinată	676,0	714,0	+ 5,6
Îngrăşăminte:			
îngrăşăminte cu azot (N)	378,0	387,0	+ 2,4
sulfat de amoniu (N)	167,0	163,0	− 2,4
nitrocalcar	123,0	168,0	+36,6
Îngrăşăminte cu fosfor (P_2O_5)	403,0	414,0	+ 2,7
superfosfat (P_2O_5)	206,0	207,0	+ 0,5
Îngrăşăminte cu potasiu (K_2O)	2419,0	2445,0	+ 1,1
Materiale plastice şi fibre sintetice:			
materiale plastice	370,0	420,0	+13,5
cauciuc sintetic	118,0	129,0	+ 9,3
fibre celulozice	115,0	100,0	−13,0
fibre sintetice	47,6	56,6	+18,9
Alte produse chimice:			
săpun	26,9	26,7	− 0,7
insulină (mil. unităţi)	1363,0	1269,0	− 6,9
benzină	2336,0	2359,0	+ 1,0
carburant Diesel	3619,0	3619,0	−

Ratele de creştere cele mai mari le au amoniacul (19,7%), nitrocalcarul (36,6%), materiale plastice (13,5%) şi fibrele sintetice (18,9%).

★

În Japonia, în cadrul complexului de la Amagasaki, a intrat în funcţiune o fabrică de acid oleic cu o capacitate anuală de 1000 t, care aplică tehnologia Lurgi.
Produsul este de puritate mare şi, datorită reciclării agentului de umezire, procedeul este mult mai economic decît cel obişnuit cu comprimare.

★

În Japonia, la Osaka, societatea niponă S.B.U. a pus în funcţiune o instalaţie de polieteri cu o capacitate anuală de 10 000 t, investiţiile fiind de 1,2 mil. yeni (12,5 mil. mărci R.F.G.).
Aici se va fabrica o varietate mare de polieteri pentru spumă flexibilă, rigidă, semirigidă şi integrală, pentru elestomeri şi lacuri.
În 1971 funcţionau deja fabricile de toluilendiisocianat de 10 500 t/an şi de difenilmetandiisocianat, cu o capacitate de 7 200 t/an.

★

În Japonia, după expirarea brevetului firmei Du Pont privind fabricarea răşinilor poliacetal prin polimeriza-

rea formalinei, două societăţi nipone au anunţat că vor începe producţia acestor răşini după procedee proprii. Astfel, firma Asahi, care a utilizat licenţa Du Pont, recent a terminat realizarea unei fabrici de 9000 t/an, care va aplica tehnologia proprie de polimerizare a formalinei, iar societatea Ube Industries a descoperit un procedeu de copolimerizare, pe care îl aplică într-o instalaţie în curs de construcţie.

★

În cadrul Combinatului de îngrăşăminte complexe de la Le Havre, a început construcţia fabricilor de acid sulfuric şi fosforic, ambele contractate cu firma Heurtey.

Instalaţia de acid sulfuric va lucra după procedeul Monsanto cu dublă absorbţie, în timp ce cea de acid fosforic, de 500 t/zi, va aplica tehnologia pusă la punct de Singmaster-Breyer Acidul fosforic va fi utilizat la fabricarea a 400 t/zi fosfat monoamoniacal.

★

În Antilele olandeze, societatea americană Northville construieşte o rafinărie cu o capacitate iniţială de 3,5 mil. t/an, capabilă să fie extinsă ulterior la 10 mil. t/an.

Costul investiţiilor pentru prima etapă este de 110 mil. fl. olandezi.

Ca materie primă se va utiliza petrolul brut importat din Venezuela, iar produsele finite vor fi desfăcute numai pe piaţa americană.

★

La Herne, în R.F.G., Societatea Veba Chemie a dat în funcţiune o nouă fabrică pentru producerea catalitică a etanolului după un procedeu propriu.
Ingineria a fost realizată de firma Uhde.

★

În Canada, a început producţia la scară comercială a stirenului fotodegradabil. Tehnologia a fost pusă la punct de J. Guillet din Canada şi permite obţinerea unei serii de produse fotodegradabile. Unul dintre acestea este fabricat în instalaţia-pilot de la Richmond Hill. Comercializat sub denumirea de Ecolyte — S, acesta nu este altceva decît stirenul fotodegradabil.

★

Specialişti din R.D.G. şi U.R.S.S. au dezvoltat în comun un proces tehnologic pentru fabricarea polietilenei de presiune înaltă şi a copolimerilor săi. Noul procedeu se va concretiza într-o instalaţie cu o capacitate de 50 000—60 000 t/an.

Prima instalaţie de acest gen se construieşte acum la Polozk în U.R.S.S. Va intra în funcţiune la începutul anului 1973. Pe baza experienţei cîştigate la Polozk, se preconizează construcţia unor instalaţii cu o capacitate de 150 000 t/an.

Procesul tehnologic a fost dezvoltat de către specialiştii germani şi sovietici în Uzinele Leuna/Merseburg, proiectarea s-a realizat la VEB-Germania, oraşul KARL-MARX (Chemnitz). Construcţia instalaţiei şi realizarea automatizării s-a executat de către alte grupuri de cercetători la institutul de cercetări pentru construcţia utilajului chimic din Leningrad şi la institutul de cercetări pentru automatizare complexă.

★

În Japonia firma ,,Kyoura Hakko Kogyo Co'' a dezvoltat un proces de fermentaţie eficient pentru obţinerea cloromicetinei. Fermentul folosit de către japonezi produce, faţă de cei folosiţi pînă acum, mai multă cloromicetină în unitatea de timp. Deoarece nu se obţin izomeri sterici, nu sînt necesare nici procese costisitoare de separare. Costurile de producţie se ridică doar la jumătate din costurile de pînă acum. O instalaţie lucrează din noiembrie 1971 conform acestui nou procedeu cu o capacitate de 12 t/an. S-a planificat extinderea capacităţii la 60 t/an. Conform afirmaţiilor producătorului, antibioticul obţinut este comparabil cu produşii obţinuţi din alte procedee.

★

Întreprinderea farmaceutică Lék din Ljubljana a pornit producţia de alcaloizi pe bază de cereale. Cauza măririi programului de producţie o constituie creşterea continuă a cererii pe piaţa mondială pentru astfel de alcaloizi.

★

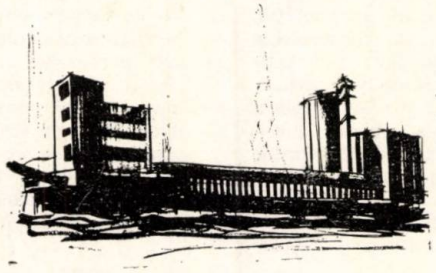
La Ludbreg/Croaţia a intrat în funcţiune o nouă fabrică de produse farmaceutice, care produce diverse preparate sub formă de tablete, drageuri şi caşete cît şi diverse medicamente injectabile. Noua firmă poartă denumirea ,,Belup'' şi a fost înfiinţată de concernul jugoslav de agricultură şi alimentar ,,Podravka'' din Koprivnica şi de industria morilor din Ludbreg.

Asistenţă tehnică a fost acordată de către întreprinderea farmaceutică Lek din Liubliana care a pregătit cadrele pentru Belup.

★

În anul 1972 în Algeria producţia de săpunuri va creşte la 30 000 t săpun pentru uz casnic şi 3 000 t săpunuri fine. Producţia cea mai ridicată de 80%, o deţine ,,Soc. Naţionale des Corps Gras'' (SNCG), întreprindere proprietatea statului. Restul de 20% este fabricat de către patru întreprinderi particulare, mici. SNCG planifică instalaţii noi pentru producţia de săpunuri pentru uz casnic, fine şi medicinale. Pe de altă parte se preconizează construcţia unei fabrici nci de produse cosmetice.

Pentru anul 1972 s-a prevăzut o producţie de 500 t glicerină distilată şi 1 500 t acizi graşi distilaţi. Recent s-au încheiat lucrările pentru o instalaţie de distilare pentru glicerină distilată cu o capacitate de 1 200 t/an. Această productivitate depăşeşte necesarul ţării, astfel încît o parte din glicerină va putea fi exportată.



• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Adsorbția de CO_2 pe site moleculare. S-a efectuat un studiu comparativ asupra evoluției dinamice de adsorbție pe strat fix și strat fluidizat. În acest scop s-a folosit o aparatură alcătuită în esență dintr-o coloană cilindrică, în interiorul căreia se găsesc site moleculare 4 A. Amestecul gazos, care conține aer purificat de urme de vapori de apă, se introduc la capătul de sus sau la baza coloanei, care este prevăzută cu o manta cu apă, pentru termostatare. S-a constatat că echilibrul de transfer de masă și de căldură este atins repede în cursul ascensiunii gazului prin strat, iar concentrația și temperatura adsorbantului sînt uniforme în strat. S-au determinat izotermele de adsorbție de CO_2 pe strat fluidizat pentru diferite temperaturi cuprinse între 20 și 46°C. Pe baza modelului de adsorbție al lui Langmuir s-a calculat valoarea suprafeței specifice a adsorbantului. De asemenea a fost dedusă variația căldurii izosterice de absorbție. Metoda propusă este rapidă și precisă și prezintă avantajul de a putea fi aplicată în condițiile întîlnite în practică.

Sagetong, P., Gibert, H. și Angelino, H., Chim. Ind. Génie Chimique, **105**, nr. 25, dec. 1972, p. 1 825–1 827.

Echilibrul lichid-vapori al amestecurilor bioxid de sulf — solvenți cloruraţi. Studiul amestecurilor bioxid de sulf — solvenți cloruraţi este de deosebită importanță atunci cînd se pune problema preparării clorului din acid clorhidric rezidual.
Autorii au efectuat un studiu sistematic asupra comportării bioxidului de sulf cu diferiți cloralcani și clorachene cloruraţi. Pentru fiecare sistem s-au făcut ebuliometrii sub presiune normală iar datele obținute au fost tratate pe un ordinator pentru determinarea coeficienților de activitate la diluție infinită.

Gilot, B., Aubry, A. și Yayles, C., Chim. Ind. Génie Chimique, **105**, nr. 25, dec. 1972, p. 1 797–1 804.

Studiul difuziei mai multor componente într-un amestec de hidrogen, etilenă și etan printr-un procedeu de măsurare staționar. La reacțiile chimice ale gazelor pe corpuri solide participă de obicei drept parteneri de reacție și produse de reacție mai mult decît două componente de reacție. Ca atare trebuie să se țină seama de moderarea difuziei la difuzia prin pori sau difuzia prin straturi-limită care au loc în cazul unor viteze mai mari de reacție. Deci, la o reacție de cataliză eterogenă, determinată de difuzie, în cazul unui amestec de mai multe gaze, la suprafața catalizatorului va exista o altă compoziție de gaze decît acea corespunzătoare stoichiometriei. Această diferență de concentrație, cauzată de viteza de difuzie diferențiată a gazelor, poate fi calculată cu ajutorul relației de difuzie Maxwell — Stefan. Pentru demonstrare experimentală s-a ales hidrogenarea etilenei, măsurîndu-se modificările de concentrație cu ajutorul unei celule de reacție — difuzie. S-a lucrat cu diferite concentrații ale amestecului de reacție și la mai multe temperaturi. Datele experimentale s-au dovedit a fi concordante cu cele calculate teoretic.

Hesse, D. și Hugo, P., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 23, dec. 1972, p. 1 312–1 318.

Solubilitatea alcoolilor hexilic și octilic în sistemele oleat de sodiu — apă. Una din proprietățile caracteristice ale soluțiilor apoase micelare ale substanțelor tensioactive — sisteme tipice liofile de dispersie — este acțiunea lor de solubilizare, presupunînd o distribuție parțială a solubilizatului între fazele apoasă (macro-) și micelară (micro-). În lucrare s-a cercetat problema, relativ puțin studiată, a solubilizării analogilor polari ai hidrocarburilor — alcooli alifatici (hexilic și octilic) în soluții apoase de oleat de sodiu.
Solubilizarea la echilibru a fost urmărită nefelometric în soluții apoase de oleat de sodiu cu concentrații de 1,0—10,0 g/100 ml, la 20°C.
Solubilitatea alcoolului octilic crește cu mărirea concentrației de oleat de sodiu, creșterea încetinîndu-se în regiunea concentrațiilor ridicate de sare de sodiu. Solubilitatea alcoolului hexilic trece printr-un maxim (la o concentrație a oleatului de sodiu de 5g/100 ml).
În regiunea concentrațiilor mici de oleat de sodiu, solubilitatea alcoolului hexilic este mai ridicată ca cea a alcoolului octilic. La concentrații mari de oleat apare o scădere a solubilizării molare a ambilor alcooli.

Grakova, T. I., Tikurina, N. N., Markina, Z. N., Koloidnii J., **34**, nr. 6, noiemb.-dec. 1972, p. 844–849.

Oxidarea tetralinei în fază lichidă. Cu toate că oxidarea tetralinei prezintă interes practic, în literatură nu există cercetări aprofundate privind căile de formare a produselor principale și secundare de reacție. S-a studiat descompunerea hidroperoxidului de tetralină și oxidarea tetralinei, 1-tetralonei și 1-tetralolului cu aer, la temperaturi de 100—130°C, în prezența stearatului de cobalt.
Se descriu cinetica formării hidroperoxidului, 1-tetralonei și 1-tetralolului în prezența și în absența de inhibitor (α-naftol), cinetica formării produselor secundare de oxidare a tetralinei (1-naftol, 1, 1'-ditetralil, 1, 5'-ditetralil, 2-tetralol, 1, 4-cetol) și cinetica formării de acizi (*o*-propilbenzoic, β-(*o*-carboxifenil)-propionic și ftalic).
Schema generală de transformare a tetralinei arată că oxidarea acesteia este un proces complicat, incluzînd stadii care decurg după un mecanism radicalic în lanț, iar altele după un mecanism molecular.

Brodskii, M. S., Gerviț, M. I., Trofinov, V. I. și Nefedov, V. A. Neftehimia, **12**, nr. 6, noiemb.–dec. 1972, p. 862–869.

Cinetica și mecanismul oxidării acetaldehidei și stirenului. Procesul de co-oxidare a hidrocarburilor nesaturate cu compuși ușor oxidabili este o metodă de perspectivă pentru obținerea epoxizilor.
S-a studiat co-oxidarea acetaldehidei și stirenului în soluție benzenică, într-un reactor metalic, la temperaturi de 70—100°C și presiuni de 50 atm.
Sînt prezentate: curbele cinetice de formare a produselor de reacție (stirenoxid, benzaldehidă și aldehidă fenilacetică) și de consum al stirenului, precum și curbele cinetice de formare a produselor de reacție la oxidarea stirenului în prezența sau absența inițiatorilor (dinitrilul acidului azoizobutiric). S-a stabilit dependența vitezelor inițiale de formare a stirenoxidului și a aldehidei fenilacetice de concentrație inițială a stirenului.
S-a constatat că: benzaldehida este intermediarul stirenoxidului la oxidarea stirenului cu oxigen, iar viteza de epoxidare a stirenului în prezența radicalilor de peroxid de benzoil este mult mai mică decît în cazul prezenței radicalilor de peroxid de acetil.

Maslov, S. A., Basilcenko, S. A., Bliumberg, E A., Priuk V. G., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1972, p. 2 467–2 471.

Cinetica reacțiilor chimice care au loc în porii catalizatorului solid. Se deduc două ecuații în care intră ca mărimi: coeficientul de difuzie, debitul de materie primă la intrare în porul catalizatorului și gradul de transformare al substanței.
Pe baza dependențelor găsite au fost prelucrate datele privind hidrogenarea etilenei și hidrodesulfurarea compușilor cu sulf în prezența catalizatorilor poroși și s-au calculat coeficienții efectivi de difuzie.
S-au calculat constantele cinetice de viteză ale reacției chimice. Valorile reale ale constantelor de viteză, obținute pe catalizatori de două granulații diferite, în cazul reacției de hidrodesulfurare a 2,5-dietiltiofenului, 2-butiltiofenului și sulfurii de diizoamil, au fost practic egale, ceea ce dovedește valabilitatea ecuațiilor folosite la caracterizarea proceselor.

Teizhanov, F. A. și Kolesnikov, I. M., J. Prikl. Him., **45**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 2 452–2 456.

Studiul catalizatorilor ferocianici pentru sinteza amoniacului, activaţi cu polimeri organosilicici. S-a cercetat stabilitatea termică a diferitelor tipuri de polimeri organosilicici, în vederea determinării posibilităţilor de utilizare a acestora cu rolul de promotori de structură ai catalizatorilor ferocianici pentru sinteza amoniacului la temperaturi ridicate. Determinările efectuate prin analiză spectrală în infraroşu au arătat că la temperaturi de peste 350°C are loc o descompunere avansată a polimerilor, folosirea acestora fiind indicată pentru sinteza catalitică a amoniacului la temperaturi mai scăzute.
Cu toate acestea, acţiunea promotoare a polimerilor organosilicici introduşi în catalizatori se manifestă într-o oarecare măsură şi după descompunerea polimerilor.

Tovbin, M. V. şi Harcenko, E. V., Ucr. Him. J., **38**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 1 122–1 126.

Proprietăţile catalitice ale compuşilor osmiului în reacţia de oxidare a hidrazinei cu vanadat de sodiu. Compuşii osmiului octavalent prezintă proprietăţi catalitice în reacţia de oxidare a hidrazinei cu vanadat de sodiu. Acţiunea catalitică a osmiului se bazează pe desfăşurarea succesivă a unor reacţii de oxidare-reducere, cu formare de complecşi intermediari. Constanta de echilibru a ecuaţiei de formare a compusului intermediar al osmiului cu hidrazina are valoarea de $5{,}7 \cdot 10^6$. Au fost determinate, de asemenea, valorile constantelor vitezelor de reacţie pentru fazele succesive ale reacţiilor intermediare care au loc în timpul procesului de oxidare a hidrazinei.

Romanov, V. F., Konişevskaia, G. A. şi Iaţimirski, K. B., J. Neorg. Him., **17**, nr. 12, dec. 1972, p. 3 300–3 305.

Exploatarea industrială a catalizatorului de sinteză a amoniacului de temperatură ridicată. Sînt prezentate rezultatele obţinute la experimentarea industrială a catalizatorului pe bază de fier SA-3 la sinteza amoniacului folosind reactoare de precataliză care lucrează la temperaturi ridicate (pînă la 700° C) şi lucrînd cu concentraţii ridicate de otrăvuri în amestecul de reacţie (oxigen pînă la 250 cm^3/m^3). Rezultatele obţinute folosind acest catalizator au fost comparate cu cele din cazul utilizării catalizatorului SA-1. Cei doi catalizatori se deosebesc prin cantităţile de promotori (Al_2O_3, MgO, CaO, K_2O, SiO_2) pe care le conţin.
Se prezintă modificarea activităţii catalizatorilor, în decurs de un an, în trei zone ale coloanelor de precataliză şi se dau caracteristicile (suprafaţă specifică, activitate specifică) probelor de catalizator din aceste zone. Dezactivarea catalizatorului este legată de scăderea suprafeţei specifice şi a activităţii specifice.
Rezultatele experimentărilor au arătat că utilizarea catalizatorului SA-3 în locul lui SA-1 permite creşterea de 2—3 ori a perioadei de funcţionare a reactoarelor.

Rahina, P. D., Kuzneţov, L. D., Mişenko, S. S., Ivannikov, V. K., Liaşenko, A. I., Krivenko, I. P. şi Hodar P. A., Him. Promişl., nr. 11, noiemb. 1972, p. 851–853.

Influenţa temperaturii şi presiunii asupra mărimii coeficientului efectiv de difuzie în catalizatorii cu porozitate mică. S-a urmărit stabilirea structurii coeficientului efectiv de difuzie a substanţelor adsorbite (izopropanol, benzen, hexan şi izooctan) la diferite temperaturi (20—200° C) şi presiuni (1—10 torr), precum şi în condiţiile transformării chimice (izopropanol la 150—350° C).
Au fost utilizaţi catalizatori de silicaţi de aluminiu diferind între ei prin suprafaţa specifică şi caracteristici pentru structuri poroase. Ca model de reacţie a fost luată reacţia de deshidratare a izopropanolului.
Pentru substanţele cercetate, în cazul unor acoperiri mici ale suprafeţei catalizatorului şi la temperaturi sub 150°C, un procent ridicat al transferului de masă îl reprezintă debitul de pe suprafaţă, iar la temperaturi ridicate (peste 150°C), aspectul principal al transferului îl constituie difuzia în faza gazoasă.

Vlasova, O. A., Ione, K. G., Nosîreva, G. N., Levciuk. V. S. şi Muratova, V. N., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him, nr. 11, noiemb. 1972, p. 2 419–2 424.

INGINERIE CHIMICĂ

Polarizarea prin concentrare într-un sistem discontinuu, fără agitare. A fost studiată polarizarea prin concentrare într-un proces de osmoză inversă, pentru care scop s-a folosit o celulă discontinuă, fără agitare şi de geometrie cilindrică. Membranele au fost din acetat de celuloză. Pentru simularea fenomenului s-a propus un model matematic. Din compararea datelor experimentale cu valorile calculate, în cazul concentraţiilor interfaciale, reiese o diferenţă atribuită neconstanţei coeficientului de rejecţie în timp. A fost urmărită calitativ influenţa presiunii şi concentraţiilor de sare asupra coeficientului de rejecţie.

Alfani, F. şi Drioli, E., Ing. Chim. Ital. **8**, nr. 11 noiemb., 1972, p. 235–240.

Hidraulica paturilor fluidizate cu trei faze. Eficacitatea unui pat fluidizat cu trei faze drept reactor chimic este determinată în mare măsură de proprietăţile sale hidrodinamice. Literatura cu privire la această problemă este de dată recentă; majoritatea studiilor au fost efectuate folosind particule mici în paturi cu diametrul redus. Lucrarea prezentată se referă la obţinerea unor informaţii asupra hidrodinamicii într-un pat mai larg conţinînd particule mai mari. S-au studiat hidrodinamicile unor paturi fluidizate cu două şi trei faze: apă-solid-apă-aer-solid şi a sistemelor apă-aer, în contracurent, într-o coloană mare (circa 2,4 m înălţime şi 0,66 m lăţime). Drept solid s-au folosit bile de sticlă de 6 mm şi pietriş neregulat de 2,6 mm. Viteza aerului a fost cuprinsă între 38 şi 102 cm/s, iar cea a aerului, pînă la 260 cm/s. Au fost măsuraţi coeficienţii de reţinere a lichidului, de expansiune a patului şi de dispersia axială. Datele obţinute au fost corelate cu ajutorul relaţiilor numerelor Reynolds şi Froude ale fazelor lichidă şi gazoasă şi al raportului dintre densităţile particulelor şi lichidului.

Kim, S. D., Baker, C. G. J. şi Bergougnou, M. A., Chim. Ind. Génie Chimique, **105**, nr. 25, dec. 1972, p. 1 783–1 875.

Dizolvarea unor amestecuri de granule în solvenţi agitaţi. Pentru studierea modificării repartiţiei granulelor dintr-un amestec de granule în curs de dizolvare s-a trasat o diagramă care permite o privire de ansamblu asupra situaţiei la dizolvare. În continuare s-au cercetat procesele pe granulă, şi anume atît la dizolvare în soluţie proprie cît şi într-un reactiv. De asemenea, s-a urmărit corelaţia proceselor la toate granulele din amestec. Din datele obţinute se poate stabili un sistem de ecuaţii diferenţiale integrate, care, pentru cazuri importante, poate fi trecut într-o formă uşor de rezolvat numeric.

Marsal, D., Chem. Ing. Tech. **44**, nr. 24, dec. 1972, p. 1 350–1 354.

Metodă de măsurare a coeficienţilor de dispersie radială în paturi fixe cu sursă inelară. Pentru calcularea unor reactoare tubulare cu pat fix, care sînt utilizate curent pentru reacţii catalitice în fază gazoasă sau lichidă, este de deosebită importanţă cunoaşterea proceselor de dispersie radială dacă în reactor se formează profile radiale de concentraţie şi temperatură.
Pentru determinarea experimentală a parametrilor de transport de materie din relaţiile diferenţiale ale modelului de dispersie — uzuale pentru descrierea proceselor de transport în paturi fixe — a fost stabilită o metodă de măsurare, care ţine seamă atît de producerea unei substanţe de marcare cît şi de concentraţia acesteia în umplutură. Metoda se bazează pe o reacţie redox, reversibilă. Pe un anod inelar de platină se formează substanţa de marcare (iod), a cărei concentraţie în patul fix se determină cu ajutorul curentului limită de difuzie produs pe catozi sferici din platină. Folosirea unui catod inelar generator permite rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale parţiale, cu un termen care descrie sursa de curent. În cazul unor paturi formate din particule mici, soluţia poate fi simplificată mult.

Starnick, J. Mendes, M. şi Kerber, R., Chém. Ing. Tech. **44**, nr. 23, dec. 1972, p. 1 293–1 300.

Studiu experimental al oxidării etilenei într-un reactor catalitic continuu cu amestecare completă. Reactorul catalitic continuu, cu amestecare completă este deosebit de util la interpretarea cineticelor unor reacţii complexe. În lucrare el a folosit pentru studiul oxidării eti-

lenei, folosind drept catalizator argint depus pe un suport poros de alumină. Se dau descrierea reactorului şi tehnica experimentală şi se interpretează rezultatele cinetice. Datele experimentale sînt în bună concordanţă cu prevederile teoretice.

Grecogir, G., Gioia, F. şi Alfani, F., Chim. Ind. (Milano), **54**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 990–996.

Influenţa condiţiilor de reacţie asupra vitezei de hidrogenare într-un reactor cu agitare mecanică. S-a cercetat influenţa temperaturii şi a presiunii asupra vitezei de hidrogenare într-un reactor izoterm şi izobar, cu agitare mecanică şi s-au calculat energiile de activare ale reacţiilor pentru cazul solvenţilor uzuali (apă, metanol, acid acetic, hexan, benzen). Acestea, la suprapresiuni cuprinse între 1 şi 3 at au valori de 5—15 kcal/mol. Pe baza datelor obţinute, au fost deduse ecuaţiile care permit determinarea regimului optim de lucru în reactoarele de hidrogenare.

Hanika, J., Vostovský, V. şi Růžička, V., Chem. Prům, **22(47)**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 549–551.

Importanţa alegerii modelului matematic asupra modului de calcul în procesele de simulare a tehnologiilor chimice. Problema alegerii unui anumit tip de model matematic pe care urmează să fie efectuate programările, în vederea simulării unor tehnologii chimice, este deosebit de complexă. Abordarea pur teoretică a problemei, adică formularea în exclusivitate matematică a problemei, nu este indicată, deoarece implică un volum mare de calcule. În consecinţă, în procesul de modelare trebuie folosită la maximum experienţa din exploatarea industrială, care permite o estimare mai sigură a condiţiilor iniţiale şi duce la alegerea unui tip de model matematic, ce permite abordarea celor mai complexe procese. Se dă un exemplu de modelare a unei coloane de distilare.

Vermouzek, Č., Vašek, V. şi Klemeš, J., Chem. Prům., **22(47)**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 535–537.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cercetarea clorurilor mixte de staniu-cesiu. Prin reacţia dintre o soluţie de CsCl şi o soluţie de $SnCl_4$, la un raport molar de 2 : 1, s-a sintetizat hexaclorostanatul de cesiu, Cs_2SnCl_6, sub formă de cristale albe. Din amestecul de CsCl şi $SnCl_2$ solide, bine omogenizate, s-a sintetizat în vid, la temperatura de 390° C, triclorostanatul de cesiu, $CsSnCl_3$. Prin analiză roentgenografică s-a stabilit că Cs_2SnCl_6 are o structură anologă cu cea a K_2PtCl_6. Compusul $CsSnCl_6$ suferă o transformare polimorfă la temperatura de 110°C, se topeşte la 375°C, iar la 600°C se descompune în CsCl şi $SnCl_2$.

Bulanova, G. G., Podlesskaia, V. A., Soboleva, L. V. şi Soklakov, A. I., Neorg. Materiali, **8**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 1 930–1 932.

Condiţiile de obţinere şi proprietăţile unui nou hidrosilicat de sodiu-calciu. S-a stabilit că în sistemul Na_2O-CaO·SiO_2-H_2O, la temperatura de 280°C, are loc formarea unui hidrosilicat de sodiu-calciu, necunoscut pînă în prezent, de compoziţia $Na_2O \cdot 4CaO \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$. Au fost determinate compoziţia chimică (8,32—12,10% Na_2O; 38,5—43,5% CaO; 38,40—43,59% SiO_2; 7,9—11,10% H_2O) şi caracteristicile structurale ale noului compus. Pe diagrama de solubilitate a sistemului cercetat s-a delimitat domeniul de cristalizare a noului compus.

Kalinina, R. I., Ucr. Him. J., **38**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 1 127–1 128.

Depunerea electrolitică a fierului din soluţii în prezenţa unui mic conţinut de fier trivalent. S-au cercetat condiţiile de depunere catodică a fierului din soluţii de sulfat feros (40 g/l Fe^{2+}) în prezenţa unui mic conţinut de fier trivalent (sub 0,1 g/l), într-o celulă de electroliză deschisă, la temperatura de 22° C şi $pH = 2 - 3{,}25$ La densităţi de curent pînă la 250 A/m^2 se obţin depuneri de fier compacte. La densităţi de curent mai mari, se obţin depuneri buretoase, datorită precipitării hidroxidului de fier bivalent, care ia naştere în urma alcalinizării zonei din apropierea catodului.

Ceaikovskaia, V. M., Talabaeva, T. V., Iuşcenko, G. S. şi Naghirnîi, V. M., Ucr. Him. J., **38**, nr. 12, dec. 1972, p. 1 228–1 231.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Creşterea monocristalelor de oxid de cadmiu din fază gazoasă, pe germeni de cristalizare. A fost pus la punct un nou procedeu de creştere a monocristalelor de oxid de cadmiu, CdO, din fază gazoasă, pe germeni de cristalizare. Procedeul, care se bazează pe reacţia dintre vaporii de cadmiu şi oxigen într-un curent de azot, permite obţinerea concomitentă a unor cristale bine formate, de diferite forme (cubice, octaedrice, prismatice) şi cu dimensiunile de ordinul a $6 \times 5 \times 4$ mm, în decurs de opt ore. S-a cercetat influenţa parametrilor de lucru asupra procesului şi s-a propus o interpretare teoretică a acestuia.

Ivanov, G. A. şi Saviţkaia, I. S., Neorg. Materiali, **8**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 1 938–1 942.

Eficienţa transportului germaniului în procedeul cu iodură în sistem deschis. S-au cercetat unele aspecte legate de eficienţa procesului de transport al germaniului în cazul creşterii unor pelicule epitaxiale de germaniu prin procedeul cu iodură, în tub deschis. S-a lucrat în următoarele condiţii de lucru: temperatura 300—700° C; presiunea vaporilor de iod 0,5—15 torr; viteza curentului de vapori 150 cm/min. S-a stabilit că viteza de cristalizare a germaniului trece printr-un maximum, fenomen care poate fi explicat prin depunerea paralelă a germaniului pe pereţii tubului de cuarţ. Eficienţa procesului de transport creşte proporţional cu scăderea presiunii vaporilor de GeI_2, la o presiune de circa 0,5 torr, randamentele fiind apropiate de cele teoretice. În sistemul cercetat eficienţa maximă corespunde temperaturii de circa 500°C.

Kurbatov, V. S., Neorg. Materiali, **8**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 1 889–1 892.

CHIMIE ORGANICĂ

O nouă metodă de obţinere a 2-oximetilpiridinei. A fost pusă la punct o nouă metodă de obţinere a 2-oximetilpiridinei dintr-un amestec de 2-acetometilpiridină şi de 2-metil-3-acetoxi- şi 2-metil-5-acetoxipiridine, izomere cu 2-oximetilpiridina. Metoda se bazează pe obţinerea unui complex intramolecular al cuprului bivalent cu 2-oximetilpiridina, de compoziţia $Cu(OCH_2C_5H_4N)_2 \cdot 4H_2O$, sub formă de cristale de culoare albastru-violet. Din acestea, după dizolvare în alcool metilic şi precipitare cu hidrogen sulfurat, se obţin CuS şi 2-oximetilpiridina, $C_5H_4NCH_2OH$.

Udovenko, V. V., Polipenko, L. S. şi Ciumakov, I. I. Ucr. Him. J., **38**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 1 120–1 121.

Reducerea peroxizilor organici cu alcoxizi alcalini ai alcoolilor primari. A fost pusă la punct o metodă de reducere a compuşilor organici peroxidici în mediu omogen cu ajutorul alcoxizilor alcalini ai alcoolilor primari. Metoda a fost experimentată folosind următorii compuşi peroxidici: hidroperoxizii de *terţ*-butil, cumen, 1, 1-difeniletan; peroxizii de benzoil, 2,4-diclorbenzen şi lauril. Drept reducători s-au folosit metoxidul şi etoxidul de sodiu. Au fost separate produsele de reducere obţinute. Randamentul metodei, pentru majoritatea reacţiilor, depăşeşte 70%.

Lobanova, A. N. şi Jurjenko, T. I., Ucr. Him. J., **38**, nr. 12, dec. 1972, p. 1 262–1 263.

Alchilarea compuşilor aromatici în prezenţa acizilor protonici. S-a studiat dependenţa gradului de alchilare al compuşilor din fracţiile mono- şi diizopropilclorbenzenice, separate prin rectificare din alchilaţii obţinuţi în cursul alchilării clorbenzenului cu propenă, de conţinutul în acid fluorhidric al sistemului catalitic.

S-a stabilit dependenţa compoziţiei alchilatului de raportul molar propenă: monoizopropilclorbenzen şi propenă: diizopropilclorbenzen, la cantităţi diferite de catalizator (raport molar HF: hidrocarbură = 0,4 : 10); dependenţa randamentului în produsele de alchilare de cantitatea de HF la un raport echimolar propenă: hidrocarbură.

Se descriu influenţa HF asupra conţinutului în di- şi triizopropilclorbenzeni în alchilat în cazul alchilării clorbenzenului, mono- şi diizopropilclorbenzenilor, dependenţa raportului molar propenă: agent de alchilare şi a constantei de viteză de concentraţia acidului florhidric.

Numărul de grupări alchilice care intră în nucleul aromatic depinde de gradul inițial de substituție al nucleului și de conținutul de HF în sistem. În condițiile unui raport optim între componentele amestecului de reacție, randamentul în triizopropilclorbenzeni atinge 96—98% din cel teoretic. Alchilații obținuți în prezența H_2SO_4 și HF au compoziție identică, apropiată ca valoare de raportul izomeric, ceea ce dovedește identitatea proprietăților catalitice ale acelor doi acizi.

Plotkina, N. I., Ghein, N. V., Sevcenko, N. A., Pliusnin, V. G., Kacialkova, M. I., Neftehiimia, **12**, nr. 6, noiemb.—dec. 1972, p. 806—812.

Analiza comparativă a diferitelor metode de obținere a *p*-aminodifenilaminei. Sînt prezentate patru metode de sinteză a *p*-aminodifenilaminei: prima pornind de la anilină (prin intermediul difenilaminei), iar celelalte trei de la *p*-nitroclorbenzen și anilină. Dintre aceste metode, cele mai simple din punct de vedere tehnologic sînt: nitrozarea difenilaminei cu transpoziția N-nitrozodifenilaminei formate și nitrozarea fenolului, urmată de eterificare cu metanol și apoi aminare cu anilină.
Sînt prezentate rezultatele verificării experimentale a metodelor susamintite de obținere a *p*-nitrozodifenilaminei și sinteza *p*-aminodifenilaminei prin hidrogenarea catalitică. Pe baza datelor de literatură și a celor experimentale, se compară din punct de vedere tehnico-economic metodele de obținere. Se apreciază că cea mai rațională metodă de sinteză este nitrozarea difenilaminei la N-nitrozodifenilamină, urmată de neutralizare și hidrogenarea amestecului de reacție la *p*-aminodifenilamină.

Martînov, N. V., Vaidanici, I. I., Muratova, L. V. și Tlimahova, V. S., Him. Promîșl., nr. 11, noiemb. 1972, p. 824—827.

Halogenoarilarea compușilor nesaturați cu compuși aromatici. 40. Rolul sărurilor de cupru în reacția de clorarilare a dienelor conjugate. Cu tot materialul vast existent, mecanismul reacției de clorarilare a compușilor aromatici nesaturați cu săruri de diazoniu în prezența sărurilor de cupru nu a fost încă complet elucidat.
Se dau noi date experimentale privind rolul sării de cupru în această reacție pe exemplul clorofenilării dienelor. În prima fază, clorarilarea dienelor conjugate cu săruri de diazoniu aromatice, în prezența clorurii de cupru, are loc cu formarea intermediară a unui complex între clorura de arildiazoniu și sarea de cupru $(ArN_2CuCl)^+Cl^-$.
Acest complex schimbă clorul în sfera de coordinație interioară cu diene $(ArN_2CuC_4H_6)^+Cl^-$. Ca rezultat al unui proces de oxido-reducere, care are loc în interiorul complexului, cu participarea ionilor de Cu, are loc separarea azotului și adiția radicalului arilic și clorului la dienă cu formare 4-clor-1-arilbutenă-2 (70%) și a unui telomer. $Ar(CH_2CH=CHCH_2)_2Cl$ (5—7%).

Ganușak, N. I., Golik, V. D. și Migaiciuk, I. V., J. Org. Him, **8**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 2 356—2 361.

Oxidarea în fază lichidă a acetaților alcoolilor alifatici în prezența acidului boric. După exemplul oxidării în fază lichidă cu oxigen molecular, în prezența de acid boric, a acetaților alcoolilor ciclici, s-a studiat reacția de oxidare a unor compuși din seria alifatică: acetat de heptil, de octil și de nonil.
Pentru cazul oxidării acetatului de nonil, s-a urmărit influența cantității de acid boric și a timpului de reacție asupra randamentului în principalele produse de reacție.
Sînt prezentate rezultatele oxidării acetaților (cu 6% H_3BO_3, la 165° C), caracteristicile diacetaților obținuți din produsele de oxidare a acetaților de alchil, compoziția produselor de oxidare a acetatului de octil, raportul izomeric în produsele de oxidare a acetaților. S-a stabilit că principalele produse de reacție sînt esterii mono- și diacetici ai alcandiolilor, randamentul cărora reprezintă circa 65% gr., din acetatul transformat la o conversie de 20—25 % gr.
Esterii acetici ai alcoolilor alifatici se oxidează cu oxigen cu aceeași probabilitate la toate grupările metil, exceptînd pozițiile α și β din grupa funcțională, unde oxidarea decurge mai lent din cauza efectului grupării esterice.

Sokova, K. M., Kamzolkin, V. V., Parenago, L. A., Zelenaia, G. A. și Bașkirov, A. N., Neftehimii, **12**, nr. 6, noiemb. —dec. 1972, p. 870—874.

Mecanismul reacțiilor care au loc la purificarea fenolului prin folosirea schimbătorului cationic KY-2. Se prezintă rezultatele obținute la studierea reacțiilor care au loc la purificarea catalitică a fenolului.
S-a cercetat reacția fenolului cu: oxid de mezitil, α-metilstiren, acetofenona, izopropilbenzen și acetonă. S-au efectuat două serii de experiențe: în prima serie s-a lucrat la raport molar al reactanților de 1 : 1, iar în cea de a doua, s-au păstrat raporturile în care se găsesc substanțele în condițiile industriale.
Reacția fenolului cu oxidul de mezitil duce la formarea de 2,2,4-trimetil-4-(*p*-oxifenol)croman, difenilolpropan, acetonă; cu α-metilstiren rezultă cumilfenol și un dimer solid. Nu s-a observat nici o reacție dintre fenol, acetofenonă și izopropilbenzen, indiferent de raportul reactanților. Reacția fenolului cu α-metilstiren decurge cu viteză mult mai mare ca cea cu oxidul de mesitil în care dubla legătură este pasivizată de efectul inductiv atrăgător de electroni al grupei carbonil.
S-a stabilit ca temperatura optimă de purificare a fenolului, temperatura de 85—110°C, creșterea temperaturii pînă la 110°C făcîndu-se pe măsura scăderii activității cationitului.

Pokrovskaia, I. E., Galegov, V. A., Menilailo, A. T. Dudnik, G. N. și Boldîreva, N. N., Him. Promîșl., nr. 11, noiemb. 1972, p. 816—818.

Cicloalchilarea *m*- și *p*-cresolilor cu decaloli izomeri în prezența schimbărilor de ioni KY-2. S-a studiat reacția cresolilor cu alcooli ciclici — decaloli — folosind drept catalizator un schimbător de ioni KY-2 avînd o activitate relativ redusă.
Cicloalchilarea *m*- și *p*-cresolilor cu 2-decaloli în prezența schimbătorului de ioni KY-2 a arătat că în urma alchilării *m*- și *p*-cresolilor cu 2-decaloli rezultă un amestec complex, produsele deosebindu-se atît prin structura substituentului, cît și prin poziția acestuia în molecula fenolului.
S-a stabilit că cicloalchilarea *m*-cresolului cu decaloli are loc de preferință în poziția 6, cu formare de 3-metil-6-decalilfenol, cu randamente de 25—30%.
În cazul cicloalchilării fenolilor cu 2-decaloli, randamentele în fenoli substituiți cresc în ordinea *m*-cresol < *p*-cresol < fenol.

Isagulianț, V. I. și Liubova, T. A., J. Prikl. Him., **45**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 2 497—2 500.

SUBSTANȚE SUPERFICIAL ACTIVE

Modificarea poliacrilamidei în vederea sintezei floculanților. Floculanții poliacrilamidici, cei mai utilizați la scară industrială, intră în compoziția unui mare număr de preparate, care prezintă o mare varietate de proprietăți specifice. Autorii au cercetat influența parametrilor de lucru în timpul hidrolizei poliacrilamidei asupra proprietăților floculanților modificați prin hidroliză. S-a stabilit că în urma hidrolizei poliacrilamidei, efectuate în decursul unui interval de opt zile, pînă la atingerea unui grad de transformare de 15—19%, indiferent de agentul de hidroliză utilizat, se obțin floculanți cu caracteristici superioare.

Tobiczyk, A. și Zajaczkowska, J., Przem. Chem. **51**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 743—745.

Cercetări asupra sintezei și proprietăților superficial active ale oleaților N-polioxietilenmorfolinei. Pornind de la N-polioxietilenmorfoline pure s-au sintetizat o serie de săruri ale oleaților acestor substanțe, care diferă prin lungimea catenei oxietilenice și prin bazicitatea anionului. Cercetările efectuate asupra proprietăților superficial active ale compușilor sintetizați au arătat că atît sărurile acizilor slabi, cît și cele ale acizilor tari ale esterilor sintetizați prezintă proprietăți foarte active de emulgator în sistemul ulei-apă. De asemenea și emulgatorii obținuți din amestecuri de cloruri ale esterilor sintetizați posedă caracteristici de emulgator. Sinteza acestor tipuri de emulgatori se realizează prin oxietilarea morfolinei sau N-hidroxietilmorfolinei cu cantitatea corespunzătoare de oxid de etilenă, urmată de tratarea produsului rezultat cu acid clorhidric.

Bogdal, S., Przem. Chem., **51**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 735—738.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Amoxidarea unor hidrocarburi aromatice cu referire specială la *o*-xilen. Pentru obținerea nitrililor, o cale indicată de literatură este amoxidarea. Studiul efectuat se referă la sinteza ftalonitrilului la care se întîmpină dificultăți practice, în special obținerea unor randamente mai scăzute datorită unor reacții secundare. Sinteza a fost efectuată prin amoxidarea catalitică, în fază de vapori, pornind de la *o*-xilen, amoniac și oxigen. Din studiul variabilelor reacției s-a constatat că, lucrînd cu mare exces de amoniac și recirculînd produsele de reacție intermediare, se obțin rezultate interesante din punctul de vedere al aplicării procesului în practică.

Ștefani, G., Chim. Ital. (Milano), **54**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 984–989.

Oxidarea anhidridei maleice în fază gazoasă. S-a cercetat procesul de oxidare a anhidridei maleice în fază gazoasă omogenă, în absența apei în amestecul inițial de reacție, la concentrații pînă la 50 g/m³ anhidridă maleică și la temperaturi cuprinse între 350 și 450°C. S-a stabilit că în condiții industriale de obținere a anhidridei maleice prin oxidarea hidrocarburilor C_4 sau a benzenului, se pot atinge randamente de peste 70% la concentrații ale substanțelor inițiale de ordinul 10 g/m³ și mai mari. Se dă schema reactorului experimental folosit în decursul cercetărilor.

Prachensky, I., Chem. Prům., **22(47)**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 543–545.

DIVERSE

Clasificarea proceselor fundamentale ale tehnologiei chimice. Se prezintă clasificarea principalelor procese fundamentale, clasificare elaborată în 1971 în cadrul comisiei de standardizare a CAER-ului.

Pe baza unor considerente științifice moderne, procesele fundamentale ale tehnologiei chimice se clasifică în cinci clase: hidromecanice, termice, cu transfer de masă, mecanice, chimice.

La rîndul lor, clasele se împart în subclase, grupe și, respectiv, subgrupe. În cea de a cincea treaptă de clasificare, subgrupele proceselor se împart în tipuri de procese după condițiile de desfășurare a procesului sau tipul aparatului. Această clasificare în trepte se caracterizează prin faptul că denumirii tipului de proces îi corespunde denumirea tipului de aparat (sau grupei de aparate) în care se desfășoară procesul.

Pentru fiecare proces s-a stabilit un index cifrat, format din una sau mai multe cifre.

Se prezintă clasificările pentru primele clase de procese. Se subliniază importanța și utilizarea acestei lucrări pentru un cerc foarte larg de specialiști.

Romankov, P. G. și Kurocikina, M. I., J. Prikl. Him., **45**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 2 371–2 376.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere: Calea Plevnei nr. 139, cont 640.301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 1, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 137/7369/1972

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

Întreprinderea de comerţ exterior – INCHEBA – Bratislava – CSSR

vă invită să vizitaţi

cel de-al 6-lea TÎRG INTERNAŢIONAL DE CHIMIE **INCHEBA '73**

care va avea loc în perioada 23—30 VI 1973 la Bratislava. Tîrgul internaţional de chimie INCHEBA va prezenta toate ramurile chimiei şi va fi profilat atît pe producţie, cît şi pe aplicaţiile chimiei în alte ramuri productive.

NOMENCLATORUL MĂRFURILOR:

1. Produse ale industriei chimice
2. Materii prime pentru industria farmaceutică, produse farmaceutice pentru medicina umană şi veterinară, ca produse pentru ocrotirea sanitară
3. Produse chimice de uz casnic care vor fi expuse în cadrul celei de-a 2-a Expoziţii internaţionale de produse chimice de uz casnic aferentă statelor CAER.

4. Materiale de construcţie şi produse din materiale plastice.
5. Maşini, aparate, tehnica controlului, măsurării, reglării şi de laborator.
6. Brevete, licenţe, propuneri de perfecţionări know-how, literatură de specialitate.

1. Congresul internaţional pentru chimia aplicată APLICHEM.
   Tematica: aplicaţia materialelor şi proceselor chimice în construcţia de maşini, în transport şi în construcţii
2. Cel de-al 2-lea Simpozion pentru produse chimice de uz casnic
3. Simpozioane de specialitate, zile ale firmelor, conferinţe.

Informaţii detaliate se obţin prin

INCHEBA

Întreprindere de comerţ exterior, Bratislava — CSSR
• Drienová 24 • Tel. 210 41 • Telex 09290

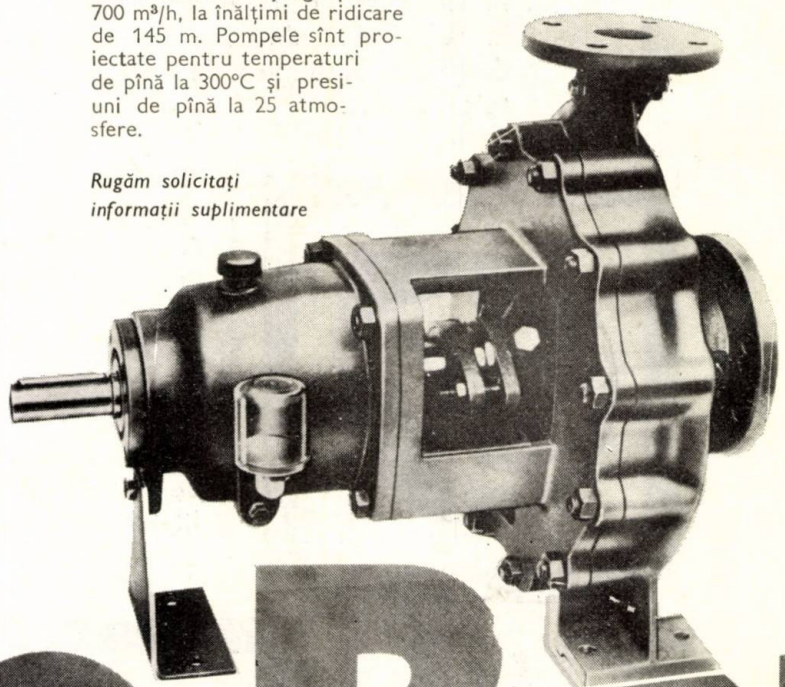
PUBLICOM

Destinate piețelor cu
SISTEM METRIC !

Pompe La Bour Eurochem conform DIN 24256

Prin noua serie de pompe Eurochem, British La Bour vine în întîmpinarea cererii din ce în ce mai mari a uzinelor chimice europene.
Pompa Eurochem este o pompă de aspirație cu o singură treaptă, realizată integral în sistem metric, care poate fi livrată atît cu rotor deschis, cît și cu rotor închis. Soluția constructivă, adoptată pentru carcasa spirală, permite înlocuirea tuturor organelor de lucru, fără a deranja legăturile la conducte. Caracteristica primordială a pompelor Eurochem este rezistența lor deosebită la agenții chimici, oferindu-se o gamă extinsă de materiale de construcție. Gama de debite ajunge pînă la 700 m^3/h, la înălțimi de ridicare de 145 m. Pompele sînt proiectate pentru temperaturi de pînă la 300°C și presiuni de pînă la 25 atmosfere.

Rugăm solicitați informații suplimentare



La Bour PUMPS

British LaBour Pump Company Limited Denington Estate, Wellingborough, Northants, NN8 2QL England.
Tel: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Cables: LaBOUPUMP WBORO

P4240

PUBLICOM

"GRUPUL INDUSTRIAL DE ARTICOLE TEHNICE DE CAUCIUC"

GIATC

produce și exportă:

- Benzi transport
- Furtunuri
- Curele trapezoidale
- Articole din ebonită
- Garnituri din cauciuc regenerat

G.I.A.T.G. BUCUREȘTI ȘOS. GIURGIULUI Nr. 33

giatc

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE
BORZEȘTI

Pune la dispoziția firmelor interesate

MONOMETILAMINA

DIETILAMINA

TRIETILAMINA

IZOPROPILAMINA

MONOMETILAMINA

DIMETILAMINA

TRIMETILAMINA

sub formă anhidră și soluție

ALCHILAMINE

Cererile dvs. de ofertă ca și orice detalii necesare informării dvs., vă rugăm a le adresa reprezentanților noștri pentru străinătate, din:

ROMÂNIA: « CHIMIMPORT » — Întreprindere de Stat pentru Comerțul Exterior — București — 10, Bd. Republicii — Telefon 16.45.80, Telex: 184—185

ANGLIA: ARCODE Ltd. — London E.C. 3 Plantation House — Mincing Lane Telefon — 01 — 62370774 Telegrama — Tenchim London E.c. 3 Telex — 883476

FRANȚA: DECOFRA — 22 Rue d'Agnesseau Paris 8e Telex — 28598 Decochim Telefon — 2652627 — 2652720

ITALIA: ROMITAL S.r.l. — 20032 CORMANO — MILANO Via Dei Giovi, 6 Telex — 31451 Telefon — 9295221 — 9295331

R. F. GERMANIA: CONTI — CHEMIE — G.m.b.H. Zürich Haus am Opernaplatz Frankfurt/Main Telex — 414846 Telefon 723454

precum și tuturor secțiilor economice ale ambasadei ROMÂNIEI din țara dvs. sau direct la G.I.P. BORZEȘTI-DIRECȚIA COMERCIALĂ

cu utilizări în cele mai diverse domenii

- fabricarea insecticidelor și insectofungicidelor (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimefox, Simazin etc).
- fabricarea solvenților (N-metil — 2 — pirolidonă, mono- și dimetilformamidă, dimetilacetilamidă etc.);
- intermediari la fabricarea medicamentelor (Meperidonă, analgezice, fabricarea cofeinei, clorură de colină etc.);
- fabricarea detergenților anionici și schimbătorilor de ioni;
- agenți emulgatori;
- fabricarea coloranților (intermediari de alizarină, acid « METIL G »);
- polimeri și catalizatori de polimerizare, fibre chimice etc.;
- substanțe fotografice;
- acceleratori de vulcanizare din seria ditiocarbamaților;
- fabricarea sărurilor de amoniu cuaternare;
- inhibitori de coroziune etc.;

Transportul se execută atît cu cisternele vînzătorului, cît și cu mijloacele de transport puse la dispoziție de către cumpărător.

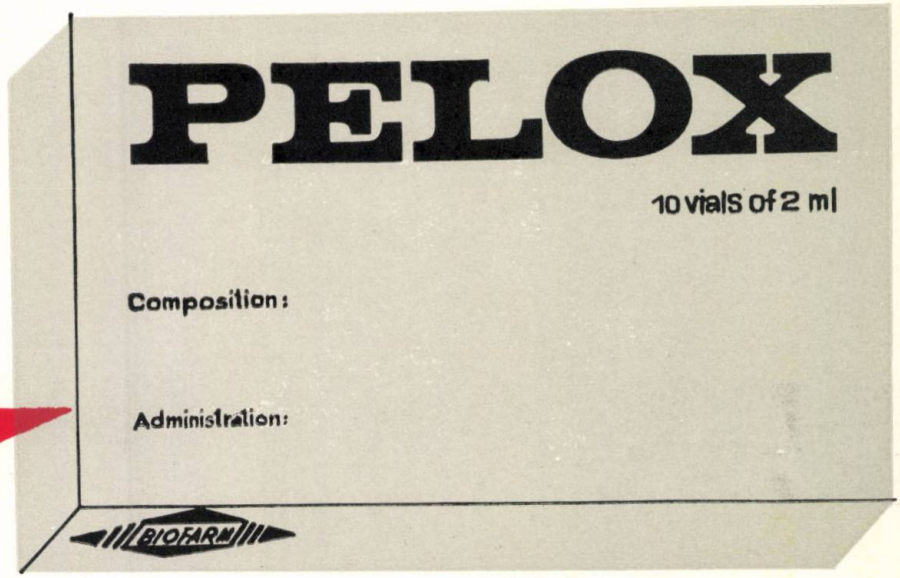
BORZESTI

Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — Jud. Bacău — România
Telex 021518 • Telefon 1400; 1401

PELOX

produs original românesc fabricat de „BIOFARM BUCUREȘTI"

PELOX este un extract lichid din nămol, preparat printr-un procedeu original, astfel incit conținutul în substanțe anorganice (Clor, Sodiu, Potasiu, Calciu, Magneziu, Brom) și organice se menține foarte apropiat de cel al soluției naturale de nămol. Acțiune farmaco-terapeutică — Pelox are acțiune antiinflamatorie, antialergică, decontracturantă), decongestivă și biotrofică stimulatoare.

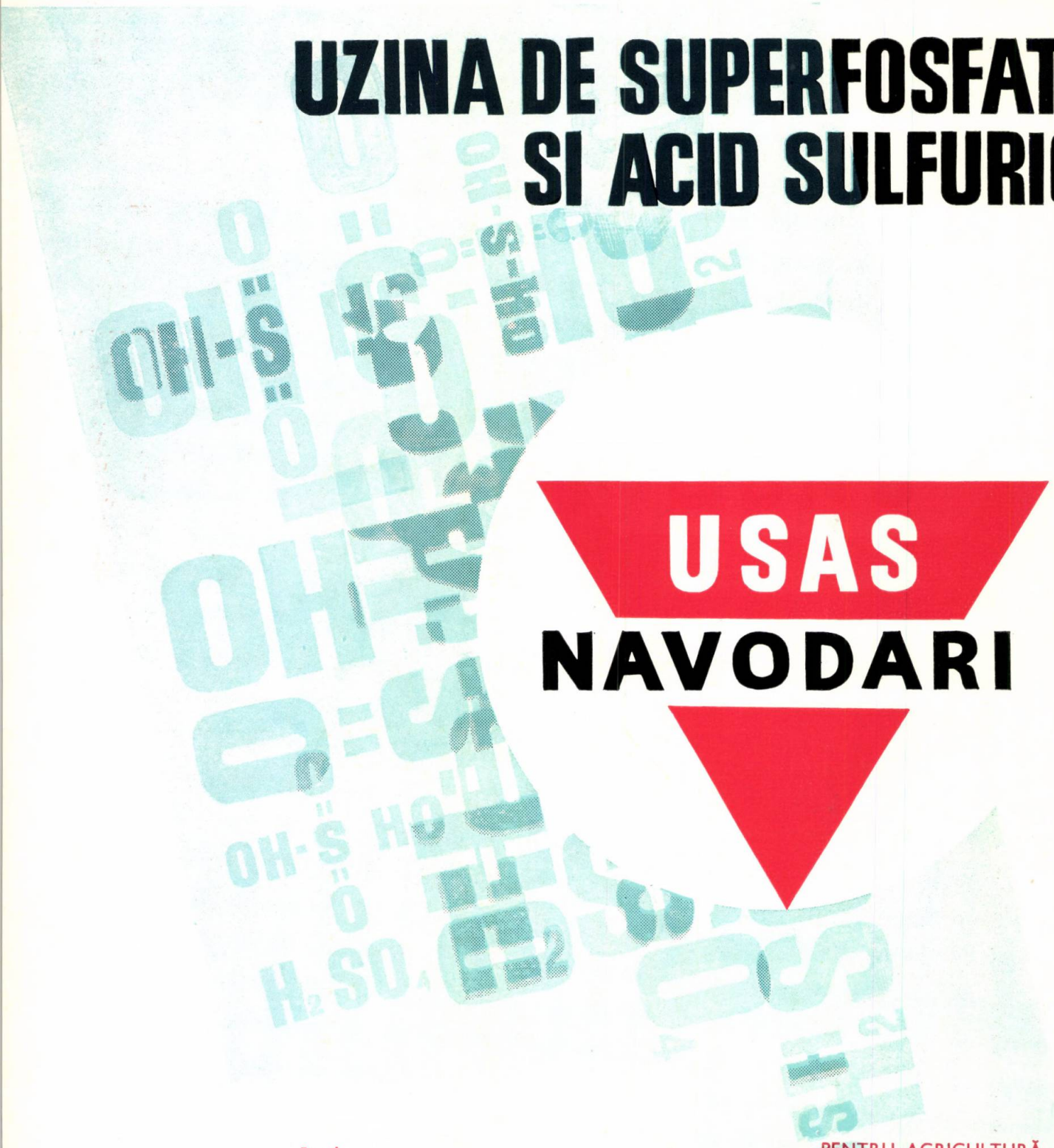


INDICAȚII: În fazele subacute, dar mai ales în fazele cronice degenerative, ale afecțiunilor reumatismale (artroze ale membrelor, discopatii și spondiloze cu lombosciatalgii, spondilită anchilopoetică între pusee, reumatism neuroatrofic, forme algodistrofice, reumatism abarticular).
CONTRAINDICAȚII: Reumatism poliarticular acut și cardioarticular.
MOD DE ADMINISTRARE: Preparatul se administrează în injecții intramusculare, intragluteal sau „locodolenti", în forma de infiltrații (periarticular, paravertebral), ionizări și ultrasonoforeză.
În primele 2—3 zile se injectează cîte 1—2 ml., apoi doza se mărește progresiv pînă la 5 ml. (injecțiile se fac zilnic). Durata unei serii de tratament este de 15—30 de zile. Tratamentul trebuie strict individualizat și se face numai sub control medical. PELOX poate fi administrat singur sau asociat cu medicația uzuală.
FENOMENE SECUNDARE: Toleranța locală a preparatului este foarte bună. În procesele inflamatorii (în special în spondilita anchilopoetică) se poate constata în primele 10 zile de tratament cefalee, ușoară hipertermie, amețeli, creșterea V.S.H. și exacerbarea durerilor. De obicei aceste reacții se observă după doze ce depășesc 4 ml. și care dispar rapid după diminuarea posologiei.

PREZENTARE: Cutii cu 10 fiole de 2 ml
Ambalaje clinice cu 100 fiole de 2 ml

CONSERVARE: La temperatura camerei, la adăpost de lumină.

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC



USAS NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric reactiv
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Cenuşi de pirită cu 52% Fe
- Acid fosforic
- Acid fluosilicic
- Criolit
- Fluorură de aluminiu tehnică
- Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

- Superfosfat concentrat granulat 42—47% P_2O_5
- Superfosfat simplu pulbere 18—20% P_2O_5
- Superfosfat simplu granulat 18—20% P_2O_5
- Termofosfaţi furajeri

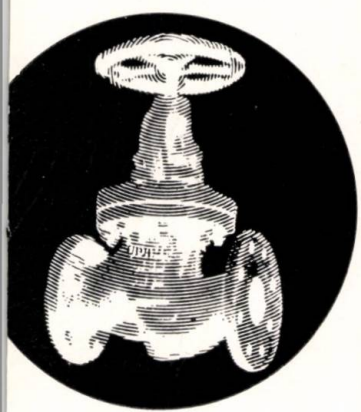
CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

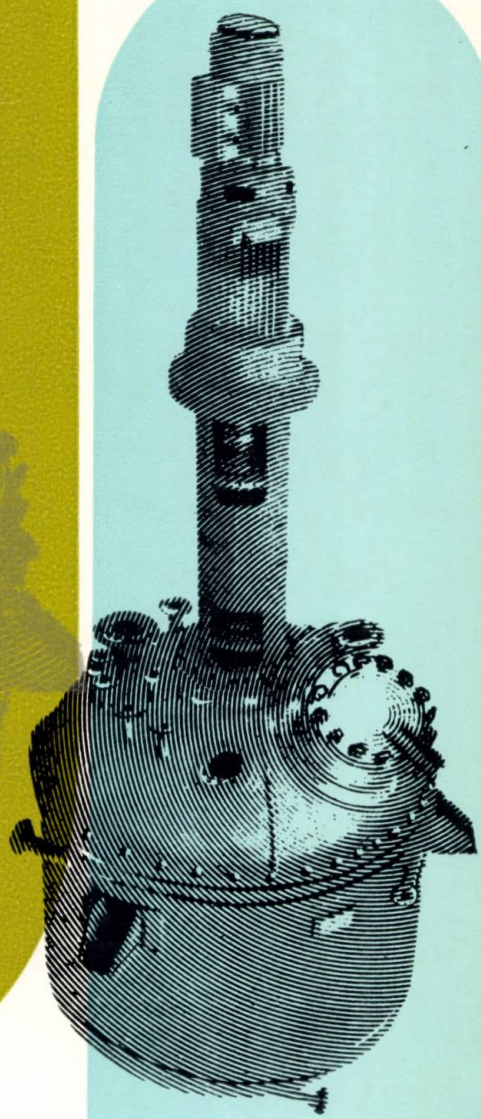
UZINA DE PROTOTIPURI ŞI REPARAŢII DE UTILAJ CHIMIC

PRODUCE:

- Utilaje chimice — prototipuri, unicate şi piese de schimb pentru tot felul de recipiente cu şi fără presiune din oţel carbon, plumbuite omogen sau căptuşite cu tablă de plumb, cauciucate sau ebonitate sau cu protecţie anticorosivă din poliesteri armaţi cu fibră de sticlă, din oţel inoxidabil şi anticorosiv de tipul Cr.Ni 18/8 şi Cr.Ni.Mo 18/8/2, din oţel refractar sau din aluminiu şi aliajele sale.
- Armături industriale din oţel inoxidabil şi anticorosiv, robineţi din plumb şi oale de condens termodinamice.
- Utilaje chimice, recipiente, conducte şi armături emailate antiacid.
- Pompe centrifugale rezistente la acizi.
- Utilaje şi conducte cauciucate, valţuri şi calandri cauciucaţi, ebonitaţi, acoperiţi cu PVC, sau valţuri din poliesteri pentru industria celulozei şi hîrtiei.
- Utilaje şi conducte din poliesteri armaţi cu fibră de sticlă şi acoperiri de protecţie cu poliesteri.
- Capace presate din oţel carbon şi oţel inoxidabil.

Produsele se execută şi se livrează conform catalogului.





U.P.R.U.C

FAGARAS
ROMANIA

STR. ILENI Nr. 1

fabrica chimica „sintofarm" București

uzina chimica „colorom" Codlea

produc următoarele sortimente de coloranți pentru industria textilă

Coloranți direcți

Coloranți direcți rezistenți la lumină

Coloranți direcți diazotabili

Coloranți de sulf

Coloranți de cadă

Azonaftoli, Azobaze

Coloranți acizi

Coloranți acizi cu rezistențe superioare

Coloranți acizi cromatabili

Coloranți Magra

Coloranți semilînă

Coloranți Melacril

Coloranți reactivi

Coloranți de dispersie

Pigmenți Microdis I

Inălbitori optici

Produse ajutătoare

Sortimente complete, de bună calitate

Service la aplicare și informații tehnice se obțin prin Laboratorul de Aplicare Industrială a Coloranților, București, Calea Vitan nr. 112, sector 4, telefon 21.63.30.

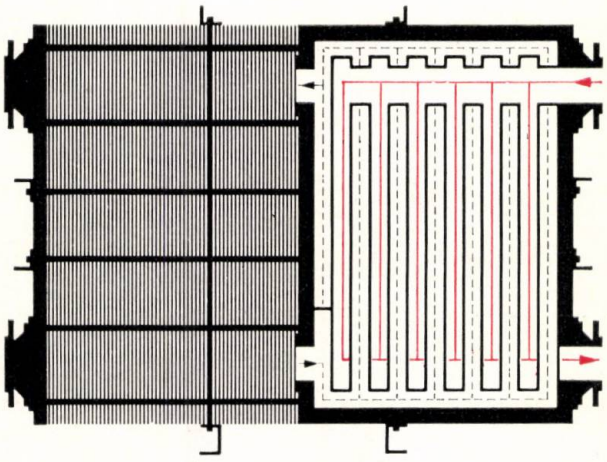
ХИМИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ИЗ ГДР

CHEMICAL PLANT FROM THE G. D. R.

INSTALLATIONS CHIMIQUES DE LA R. D. A.

CHEMIEANLAGEN AUS DER DDR

KOROBON®



Cînd este vorba de transfer optimal de căldură

Se impun instalaţiile noastre de transferat căldură, KOROBON®, care pot fi folosite pentru răcire sau încălzire, absorbţie, evaporare, condensare, rectificare etc.

Parametrii termici, chimici şi fizici ai instalaţiilor corespund celor mai mari exigenţe ale industriei chimice moderne, în special datorită rezistenţei deosebite la coroziune şi a conductibilităţii termice a noului material KOROBON®.

Datorită experienţei noastre de decenii asigurăm construcţii de înaltă tehnicitate pentru orice condiţii. La cerere, vă punem la dispoziţie informaţii detaliate.

Instalaţiile pentru transfer de căldură, KOROBON®, lucrează pentru dumneavoastră fără probleme şi cu eficienţă economică maximă.

VEB
CHEMIEKOMBINAT
BITTERFELD R.D.G.
-44 BITTERFELD

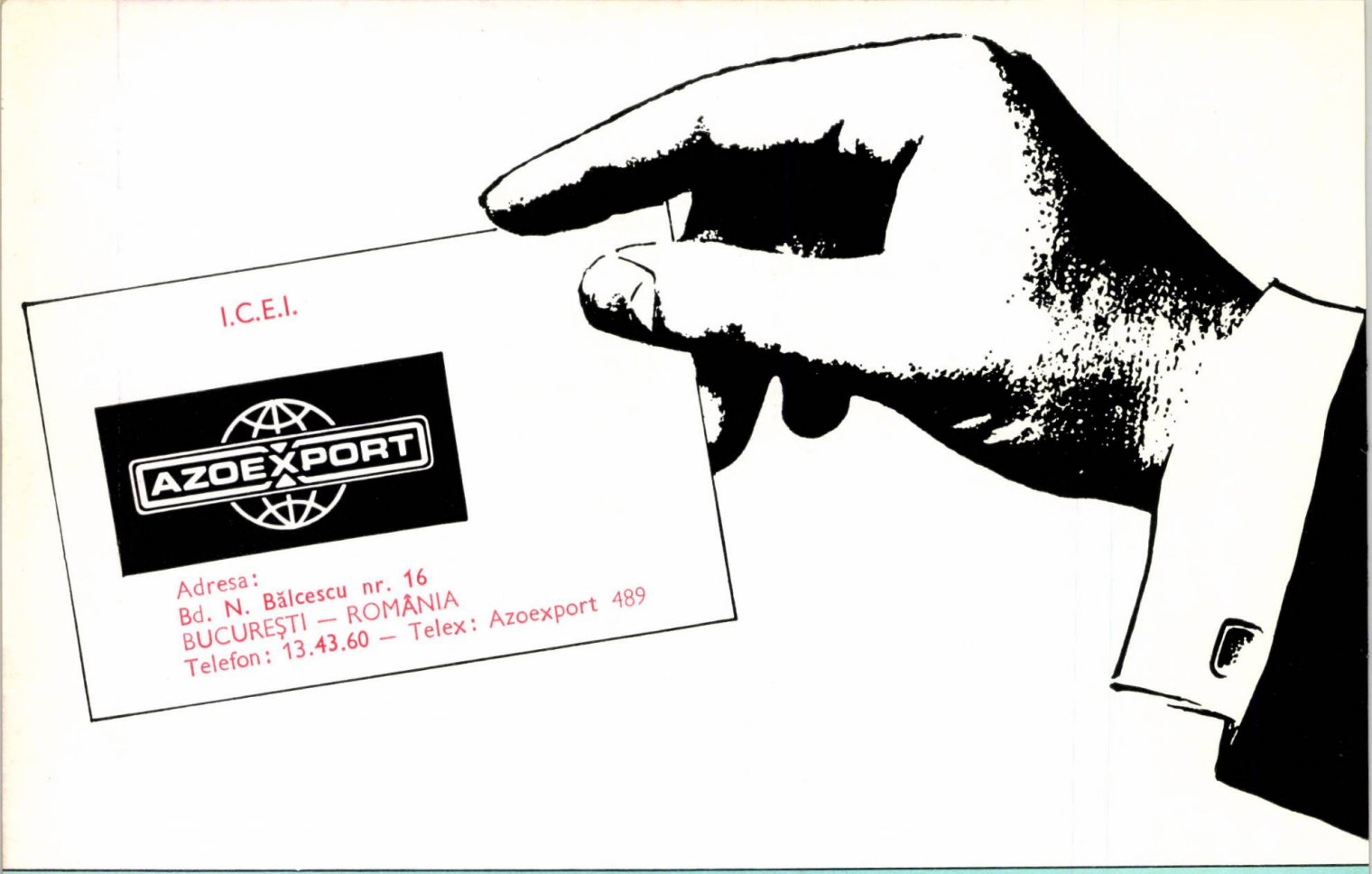
INVEST EXPORT

Informaţii de export:
Ambasada R.D. Germană
din R.S. România
Secţia politico-comercială,
T K B Invest-Export
Bucureşti — Calea Dorobanţilor 14

INVEST—EXPORT

Volkseigener Aussenhandelsbetrieb
Republica Democrată Germană
RDG — 108 Berlin, Johannes Dieckmann Str. 7—9

PUBLICOM



AZOEXPORT Exportă toată gama îngrăşămintelor cu azot utilizate în prezent în agricultură.

AZOEXPORT Exportă tipuri variate şi moderne de îngrăşăminte şi amendamente pentru soluri acide şi alcaline (superfosfat, nitrocalcar, complexe etc.)

AZOEXPORT Exportă solvenți de înaltă puritate, materiale de presare

AZOEXPORT Exportă auxiliari pentru industria chimică de sinteză şi pentru industria de explozivi industriali.

AZOEXPORT Vă oferă la cerere detalii şi documentații tehnice.

AZOEXPORT

fabrica de antibiotice „Iași"

Fabrica de Antibiotice Iași, realizează o gamă variată de antibiotice și derivați, vitamine, hormoni unguente și supozitoare pentru uz uman și uz zooveterinar.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active al sterilității lor în timp. Aceasta garantează eficacitatea terapeutică a produselor fabricate.

Datorită calităților, medicamentele realizate de Fabrica de Antibiotice Iași, sînt apreciate în străinătate, ele fiind exportate în prezent în peste 30 de țări din Europa, America de sud, Asia etc.

Dintre produsele pentru export, menționăm:

- PENICILINĂ G. (SARE DE POTASIU)
- PENICILINĂ V. (FENOXIMETIL PENICILINA)
- TETRACICLINĂ BAZĂ
- TETRACICLINĂ CLORHIDRAT
- ERITROMICINĂ BAZĂ
- GRIZEOFULVINA
- STREPTOMICINA
- MOLDAMIN
- EFITARD
- TRIPEDIN
- AMPICILIN FLAC. ȘI VRAC
- METICILIN
- OXACILIN FLAC. ȘI VRAC
- ERITROMICINĂ LACTOBIONAT
- SOLVOCILIN I.M. ȘI I.V.
- PROPIONIL ERITROMICINĂ
- ACID AMINOCAPROIC SUBSTANȚĂ

Unguente printre care:

- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT
- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT ȘI HIDROCORTIZON
- DECADERM
- TUMIZON
- FENILBUTAZONĂ
- CORTIZON
- CORNEMIN
- BENTODERM
- HEMORZON ETC.

Supozitoare printre care:

- ACALOR
- AMINOFENAZONĂ
- LIZADON
- NIZOTIN
- ALGOCALMIN ETC.

DEZVOLTAREA PE CARE O CUNOAȘTE FABRICA DE ANTIBIOTICE — IAȘI, VA PERMITE ÎMBOGĂȚIREA PALETEI SALE DE PRODUSE

UPA

upa

UZINA DE PROTECȚII ANTICOROSIVE ȘI UTILAJE SPECIALE BUCUREȘTI

Creată în scopul combaterii coroziunii valorifică în prezent o experiență de aproape 20 de ani de activitate în domeniul utilizării materialelor nemetalice în lucrări de protecție, construcții de utilaje, instalații etc.

PRODUCE utilaje, subansamble, instalații și protecții din materiale termoplastice:

- utilaje și instalații tehnologice diverse (rezervoare 1000 l., 2000 l., 3 mc).
- instalații pentru tratarea chimică a apei TISAR tip 1,2 și 3
- instalații de ventilație din PVC dur
- platforme electroizolante din polistiren antișoc;
- robinete de trecere din PVC cu o tijă înclinată.
- robinete de trecere din PVC cu tijă dreaptă.

PRODUCE utilaje, instalații și elemente de protecție cu materiale carbografitice:

- schimbătoare de căldură
- pompe centrifugale monoetajate
- robinete cu cap
- ejectoare
- plăci și cărămizi pentru protecții
- corpuri de umplutură (tip Raschig).

PRODUCE organe de închidere protejate cu elastomeri:

- robinete din fontă cu membrană și trecere liberă
- robinete din fontă cu diafragmă și închidere pe punte
- robinete din fontă protejate cu ebonite, acționate pneumatic.

PRODUCE și livrează o gamă largă de materiale pe bază de elastomeri naturali și sintetici (vulcanizabile sau autoreticulabile mai dure), destinate protecțiilor anticorosive pe metal, beton, lemn etc.

PRODUCE materiale peliculogene pentru protecții anticorosive grunduri și amorse.

EXECUTĂ protecții anticorosive prin placări cu plăci din PVC polietilenă, polistiren, polipropilenă, pe metal, beton și lemn.

EXECUTĂ protecții de utilaje, metalice cu folii de plasticuri pe bază de cauciucuri sintetice și naturale rezistente la medii corosive industriale cum sînt:

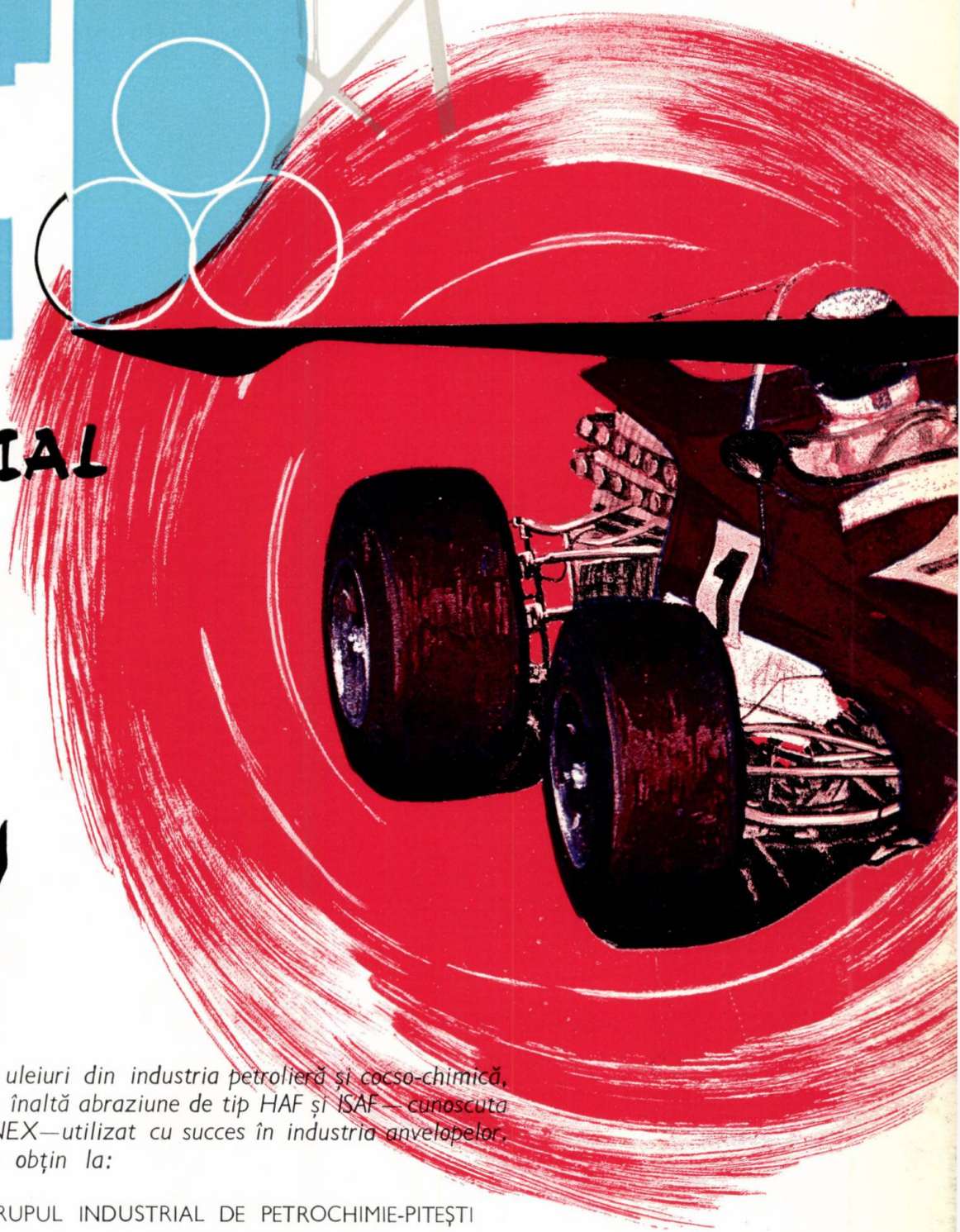
- protecții destinate industriei acidului fosforic
- protecții destinate industriei textilelor (inclusiv pentru cilindri tambur)
- protecții destinate industriei galvanotehnice
- protecții destinate industriei clorosodicelor (inclusiv celulelor de electroliză)
- protecții pentru instalații de tratare și demineralizarea apei
- protecții rezistente la medii acide și alcaline
- protecții rezistente la medii și solvenți organici
- protecții rezistente la eroziune — abraziune
- protecții cu materiale autoreticulabile (nevulcanizate)
- protecții rezistente la temperaturi de regim de + 100 °C.

EXECUTĂ protecții cu materiale peliculogene:

- bachelitare
- epoxidare (peliculogenă, armată sau nearmată)

REBONEX

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETRO-CHIMIE PITEȘTI



Valorificînd superior unele uleiuri din industria petrolieră și cocso-chimică, produce negru de fum de înaltă abraziune de tip HAF și ISAF — cunoscuta și apreciata marcă REBONEX — utilizat cu succes în industria anvelopelor.

Detalii și mostre se obțin la:

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE-PITEȘTI
Șoseaua Giurgiului nr. 127, Județul Argeș
Telefon: 31 080 • Telex: 018236; 018248 — ROMÂNIA

EXPORT IMPORT — GILV
BUCAREST—ROUMANIE
Bulevardul Ion Şulea Nr. 309
Telefon 43.34.75 Telex 011456

NOMENCLATEUR POUR EXPORTATION

PEINTURES, VERNIS, RESINES

1. Peinture de fond soluble dans l'eau
2. Peinture de fond anti-corrosive séchant au four
3. Peinture de fond anti-corrosive séchant à l'air
4. Peintures intermediaires et sealers
5. Peinture — émail pour la méthode electrostatique
6. Peinture — émail d'entretien, de réparation et de re-peinturage
7. Polilac, émaux alkydes séchant-à-l'air
8. Romcolor, peintures — émaux aux résines alkydes
9. Emaux perchlore vinyliques
10. Emaux à base de chlorecaoutchouc
11. Novolin, peintures — émaux à la nitrocellulose
12. Linoxin, peintures à base d'huile
13. Laques polyesters nonsaturés por meubles
14. Peintures vinyliques en dispersion
15. Divers diluants
16. Stabilisateurs
17. Résines alkydes
18. Résines phénoliques
19. Résines polyesters nonsaturés
20. Résines urée — formaldéhyde non plastifiées
21. Résines mélamine — formaldéhyde non plastifiées (Melarom)

PRODUITS PHARMACEUTIQUES DE SYNTHESE

1. Acide salicylique pharmaceutique BP 68
2. Acide salicylique pharmaceutique nonvolumineux
3. Acide acétyl salicylique
4. Benzoate de soude

PIGMENTS INORGANIQUES

1. Tetraoxychromate de zinc
2. Chromate de zinc
3. Bleu de fer
4. Oxyde noir
5. Oxyde de fer rouge
6. Vert de chrome

INSECTICIDES ORGANO-PHOSPHORIQUES

1. Carbetox
2. Fosfotox
3. Sintox

1973 JUN 5

PLASTIFIANTS

1. Di-2-ethyl-hexylphtalate
2. Dibutyl phtalate

ENCRES D'IMPRIMERIE

1. Encres journal
2. Encres typo
3. Encres offset
4. Encres hélio
5. Encres flexo
6. Encres serigrafique

DIVERS PRODUITS

1. Chlorure cuivreux
2. Charbon de bois, de retorte
3. Acétate de soude
4. Papier carbon
5. Savon à linge et à toilette

E 1446

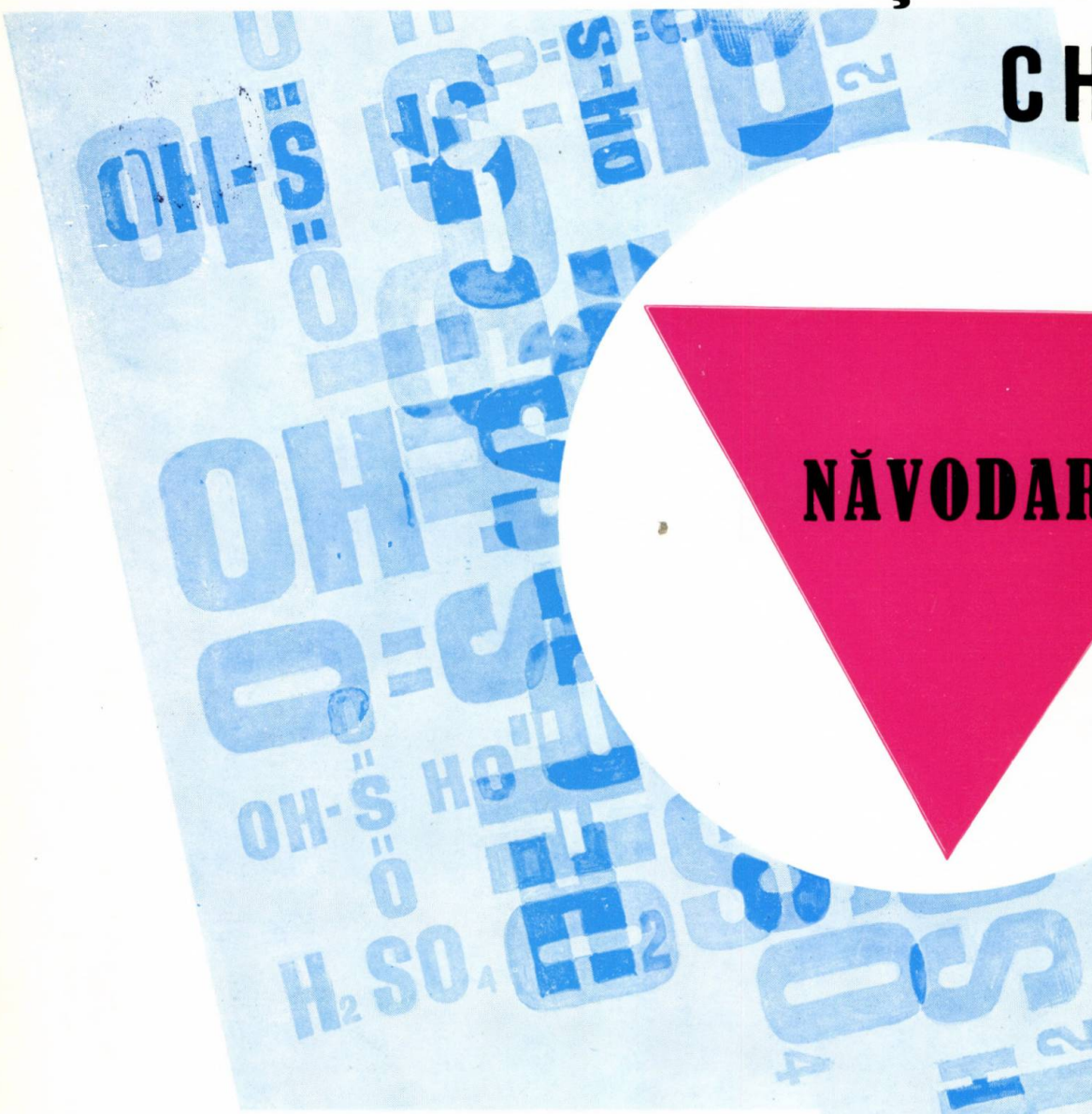
REVISTA DE CHIMIE

RCBUAU 24(5)321—408(1973)

MAI 1973 • VOL. 24 p. 321—408 BUCUREŞTI—ROMÂNIA

5

COMBINATUL DE INGRĂŞĂMINTE CHIMICE



NĂVODARI

Produce.

PENTRU INDUSTRIE

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric reactiv
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Cenuşi de pirită cu 52% Fe
- Acid fosforic
- Acid fluosilicic
- Criolit
- Fluorură de aluminiu tehnică
- Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

- Superfosfat concentrat granulat 42—47% P_2O_5
- Superfosfat simplu pulbere 18—20% P_2O_5
- Superfosfat simplu granulat 18—20% P_2O_5
- Termofosfaţi furajeri

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Nr. 5
MAI
VOL. 24
1 9 7 3

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

R. NICOLOVA, D. BARTHOMEUF, H. CHARCOSSET și Y. TRAMBOUZE 321—324 Studiul catalizatorilor de platină—alumosilice în procesul de hidrogenare a *cis*-butenei-2.

P. PĂNCULESCU și ANA SERPER 325 Sinteza unor derivați ai acidului 2-metil-6-hidroxi-chinolin-4-carboxilic.

I. SOLACOLU, C. SOLACOLU și C. GIURCANU 327—330 Compuși clatrați ai combinațiilor coordinative. I. Studiul echilibrelor de disociere ale clatraților de tipul $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4.Ar$ și ale combinațiilor coordinative suport.

I. A. ATANASIU și M. NEAȚĂ-BĂLESCU 331—334 Reacții redox pe grafit. II. Potențiale mixte și reversibile pentru cîteva sisteme redox.

V. V. JINESCU 335—343 Efectul elasticității fluidului vîscoelastoplastic asupra comportării sale la solicitarea de forfecare.

R. MIHAIL și ALEX. WOINAROSCHY 344—352 Modele matematice pentru cracarea termică a hidrocarburilor ușoare.

C. ȘERBESCU, V. RĂZEȘU și C. TUFAN 353—357 Încercarea la coroziune sub tensiune, în atmosferă industrială, a unor elemente și îmbinări metalice.

ST. IVĂȘCANU, I. GRIGORIU, și FL. BRANDRABUR 358—363 Contribuții la modelarea proceselor de coroziune. II. Modelarea procesului de oxidare.

T. SMIGELSCHI 364—368 Protecția căilor respiratorii. Studiul privind realizarea unui cartuș filtrant polivalent.

CHIMIE ANALITICĂ

V. ARMEANU, I. NICULESCU și D. BRAȘOVEANU 369—370 Determinarea fotocolorimetrică a aluminiului din dizolvări electrografice.

GUNTER EPPERT și HEIDI ZEH 371—373 Influența vaporizatorului de probe asupra desfășurării microanalizei cromatografice cu temperatura programată.

M. OLTENAȘU și H. KNALL 374—377 Studiul asupra comportării la iradiere a rășinilor schimbătoare de ioni de tip VIONIT .II. Rășini schimbătoare de cationi.

I. MUNTEANU și M. HALUS 378—381 Analiza uleiurilor minerale aditivate prin spectroscopia de absorbție în infraroșu.

O. TOMA și T. CRIȘAN 382—385 Determinarea prin spectroscopia de absorbție atomică a urmelor de ioni metalici din silicatul de aluminiu folosit la cracarea catalitică.

GR. TEODORESCU 386—389 Metode de determinare a papaverinei. Caracteristicile spectrale în vizibil și în infraroșu ale compusului obținut cu reineckat de amoniu.

GH. BALICA și IL. ȘTEFAN 390—391 Un nou reactiv folosit în cromatografie pentru identificarea novocainei, anestezinei și a acidului *p*-aminobenzoic.

C. CREȚULESCU 392—393 Prof. dr. ing. Negoiță Dănăilă (1887—1953).

CRONICĂ
326, 363, 385, 391

PROGRESE ÎN CHIMIE
394

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
397

DOCUMENTARE
404

RECENZII
324, 368, 377

BREVETE
352, 389

CONTENTS

R. NICOLOVA, D. BARTHOMEUF, H. CHARCOSSET, Y. TRAMBOUZE

A Study of the Platinum-Alumino-Silica Catalysts in the Hydrogenation Process of cis-Butene-2 321

P. PĂNCULESCU, A. SERPER

The Synthesis of Some Derivates of the 2-Methyl-6-Hidroxiquinoline-4-Carboxilic Acid 325

I. SOLACOLU, C. SOLACOLU, C. GIURCANU

Clatrated Compounds of the Co-ordinative Combinations. I. A Study of the Dissociation Equilibria of the Clatrates of the $M(SCN)_2 - (4\text{-}MePy)_4$. Ar Type and of the Co-ordinative Support Combinations 327

I. A. ATANASIU, N. NEAȚĂ-BĂLESCU

Redox Reactions on Graphite. II. Mixed and Reversible Potentials for Some Redox Systems 331

V. V. JINESCU

The Effect of the Elasticity of the Viscoelastoplastic Fluid on Its Behaviour to Shearing Strain 335

R. MIHAIL, ALEX. WOINAROSCHY

Mathematical Models for the Thermal Cracking of Light Hydrocarbons 344

C. ȘERBESCU, V. RĂZEȘU, C. TUFAN

The Corrosion Test under Tension in Industrial Atmosphere of Some Metallic Elements and Joints 353

ST. IVĂȘCANU, I. GRIGORIU, FL. BRANDRABUR,

Contribution to the Modelling of Corrosion Processes. II. The Modelling of the Oxidation Process 358

T. SMIGELSCHI

The Protection of Respiratory Ways. A Study Concerning the Production of a Polyvalent Filtering Bed 364

ANALITICAL CHEMISTRY

V. ARMEANU, I. NICULESCU, D. BRAȘOVEANU

The Photocolorimetric Determination of Al in Electrographical Dissolutions 369

R. Nicolova, D. Barthomeuf, H. Charcosset, Y. Trambouze: **A Study of the Platinum-Alumino-Silica Catalysts in the Hydrogenation Process of cis-Butene-2**

A study of the platinum catalysts (0.6% Pt) on alumino-silica supports, used in the hydrogenation reaction of cis-2-butene to butane is presented. The influence is examined of the support with variable ratio Al_2O_3/SiO_2 on the catalytical properties of the active metallic component.

Rev. Chim. **24,** nr. 5, 1973, p. 321
D.C. 547. 214: 542, 941, 7; 542. 973

I. Solacolu, C. Solacolu, C. Giurcanu: **Clatrated Compounds of the Co-ordinative Combinations. I. A Study of the Dissociation Equilibria of the Clatrates of the $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. Ar Type and of the Co-ordinative Support Combinations**

The data obtained in the thermoanalytical study of the co-ordinative combination $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_n$ and of the clatrates of the combination hexacoordinated with *p*-xylene, in which M = Co, Ni 4-MePy = γ-picoline and $n = 2$ and 4, are presented. The data agree with a previously proposed structural model. A classification is presented of the types of support networks of co-ordinative combination capable of forming compounds of clatrated type by closing some aromatic hydrocarbons.

Rev. Chim. **24,** nr. 5, 1973, p. 327
D.C. 541. 572. 54

I. A. Atanasiu, M. Neață-Bălescu: **Redox Reactions on Graphite. II. Mixed and Reversible Potentials for Some Redox Systems**

The paper presents some comparative studies carried out on electrodes from spectral graphite and platinum concerning the mixed potentials for the redox systems Fe^{3+}/Fe^{2+}, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ and AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}, in solutions of different pH and varied concentrations of the oxidated and reduced species. The determination of the electrode potential under equilibrium conditions as compared to the saturated calomel electrode (s.c.e.) has been used as an experimental method. The experimental results show that for the systems Fe^{3+}/Fe^{2+} and $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ the measured potentials are Nernst potentials on both platinum and graphite. For the AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} system, the potentials measured on graphite are mixed, whereas on platinum they are reversible (Nernst).

Rev. Chim. **24,** nr. 5, 1973, p. 331
D.C. 541. 138. 543. 257. 1

V. V. Jinescu: **The Effect of the Elasticity of the Viscoelastoplastic Fluid on Its Behaviour to Shearing Strain**

A theory is developed on the basis of which a rheological state equation of a viscoelastoplastic suspension is established, considering that the elasticity property is the one which determines the non-newtonian viscous behaviour. An equation is also established for the „partial" deviator of the unitary stresses $\tau_{ij}^{-(e)}$ which contributes to the formation of the normal unitary stresses σ_{ij}^{e} due to the elasticity property of the body.

It has been found that in order to achieve a unitary shearing stress $\tau^{(vp)}$, the fluid (having the elasticity property) should be subject to a unitary shearing stress $\tau > \tau^{(vp)}$; the difference $\tau^{(e)} = \tau - \tau^{(vp)}$ is used for generating the normal unitary stress.

Rev. Chim. **24,** nr. 5, 1973, p. 335
D.C. 532. 135

R. Mihail, Alex. Woinaroschy: **Mathematical Models for the Thermal Cracking of Light Hydrocarbons**

The aim of the paper is to comparatively estimate two kinetic models for the thermal cracking of the ethane-propane mixtures and to examine at the same time the influence that a significant number of decision parameters can exert on the performances of the reactor. The kinetic models used have been obtained by selecting a sufficient number of equations resulted from studying some singular reactions with the possibility of adjusting the frequency factors and the activation energies in order to attain a good model-industrial installation agreement. The elements required for optimizing and directing the process by a computer are finally obtained.

Rev. Chim. **24,** nr. 5, 1973, p. 344
D.C. 66,092.147,3.001.57:547.212/213

St. Ivășcanu, I. Grigoriu, Fl. Bandrabur: **Contribution to the Modelling of Corrosion Processes. II. The Modelling of the Oxidation Process**

The macrokinetic modelling is used in the case of metal oxidation, the experimental results obtained with copper corrosion in the air, at high temperatures, being used for checking the models established. The interpretation of the results led to the conclusion that the copper corrosion speed is determined by the speed of the oxigen transfer process through the oxide film formed.
From the kinetic equations of the process, it has been calculated the value of the oxigen transfer coefficient through the film as well as the consumption time of the plate used in the experiments.

Rev. Chim. **24,** nr. 5, 1973, p. 358
C.D. 620.193.001.57

G. EPPERT, HEIDI ZEH

The Influence of the Test Vaporizer on the Development of the Chromatographic Microanalysis with Programmed Temperature 371

M. OLTENAŞU, H. KNALL

A Study on the Irradiation Behaviour of the Ion-Exchanger Resins of the VIONITE Type. II. Cation Exchanger Resins 374

I. MUNTEANU, M. HALUS

The Analysis of Admixed Mineral Oils by Infrared Absorption Spectroscopy 378

O. TOMA, T. CRIŞAN

Determining by Atomic Absorption Spectroscopy the Metallic Ion Traces in the Aluminium Silicate Used in the Catalytic Cracking 382

GR. TEODORESCU

Papaverine Determination Methods. Visible and Infrared Spectral Characteristics of the Compound Obtained with Ammonium Reineckate 386

GH. BALICA, IL. ŞTEFAN

A New Reactant Used in Chromatography for the Identification of Novocaine, Anestezine and p-Aminobenzoic Acid.... 390

V. Armeanu, I. Niculescu, D. Braşoveanu: **The Photocolorimetric Determination of Al in Electrographical Dissolutions**

The electrographical dissolutions of aluminium in pure Al, bronze Al 9, V_{65} alloy, AM (t) alloy and D_1 alloy have been studied. The filter paper and different electrolytes have been used as support. The contact time, the potential difference and the electrolyte (nature and quantity) have been varied. The electrographical tests have been colorimeterd in solution by means of a SPECOL spectrocolorimeter and the precision obtained was of the order of the semiquantitative and quantitative methods.

Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 369
D.C. 543.41:546.621

M. Oltenaşu, H. Knall: **A Study on the Irradiation Behaviour of the Ion-Exchanger Resins of the VIONITE Type. II. Cation Exchanger Resins**

The influence was followed of the exchange ion on the radiation stability of the resin by working in humid state with the forms H^+, Na^+, Ca^{2+}, Fe^{3+}, at different irradiation doses. At constant dose ($D_i = 10^8$ rad), the influence was studied of the reticulation degree on the stability of the resin, for the forms H^+ and Na^+.
In all the cases, the exchange capacity, the water content and the specific weight of the resin have been determined.
The resin Vionite CS-3 undergoes structural changes at integral doses exceeding 1. 10^8 rad.

Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 374
D.C. 661.183.123.2

I. Munteanu, M. Halus: **The Analysis of Admixed Mineral Oils by Infrared Absorption Spectroscopy**

On the basis of the study of the infrared absorption spectra of a number of admixtures belonging to dithiophosphate-, phenate-, sulphonate- and polymetacrylate types, some specific absorption bands have been selected which allow the direct identification of these admixtures when they are mixed in a mineral oil.
The elimination of interferences due to the own absorption of the basic mineral oil has been shown to be possible by compensation with an oil practically identical to the basic one, prepared by eliminating chromatographically the admixtures from the analysed oil.

Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 378
D.C. 543.422.4:621.892.8

СОДЕРЖАНИЕ

Р. НИКОЛОВА, Д. БАРТХОМЕУФ, Х. ШАРКОССЕТ, В. ТРАМБОУЗЕ

Изучение платино-алюмо-кремневых катализаторов в процессе гидрогенирования цис-бутена-2 321

П. ПЭНКУЛЕСКУ, А. СЕРПЕР

Синтез некоторых производных 2-метил-6-гидроксихинолин-4-карбокисловой кислоты 325

И. СОЛАКОЛУ, К. СОЛАКОЛУ, К. ДЖУРКАНУ

Клатратные соединения координативных комбинаций. I. Изучение разъединения равновесий клатратов типа $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4 \cdot Ar$ координативных опорных комбинаций 327

И. А. АТАНАСИУ, М. НЯЦЭ-БЭЛЕСКУ

Реакции редокс на графите .II. Смешанные и обратимые потенциалы для нескольких систем редокс 331

В. В. ЖИНЕСКУ

Эффект упругости вязкоэластопластического флюида на его поведение при срезывающем усилии 335

Р. Николова, Д. Бартхомеуф, Х. Шаркоссет, И. Трамбоузе: **Изучение платино-алюмо-кремневых катализаторов в процессе гидрогенирования цис-бутена-2.**

Приводится изучение платиновых катализаторов (0,6% Pt) на алюмино-кремневых подложках, применяемых в реакциях гидрогенирования цис-2-бутена к бутану. Рассматривается влияние подложки с переменным отношением Al_2O_3/SiO_3 на каталитические свойства активной металлической компонентны.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 321
Д.К 547.214:542.941.7:542.973

И. Солаколу, К. Солаколу, К. Джуркану: **Клатратные соединения координативных комбинаций. I Изучение разъединения равновесии клатратов типа $M(SCN)_2(4MePy)_4.Ar$ и координативных опорных комибнаций.**

Приводятся данные полученные в термоаналитическом изучении координативной комбинации $M(SCN)_2$ (4MePyn и клатратов шестикоординатной комбинации с р-ксиленом, где M = = Co, Ni4-MePy = γ-пиколин и =2 и 4. Данные проверяют структуральную модель предложенную раньше. Приводится классификация типов опорных сетей координативной комбинации способной образовать соединения типа клатрат путем закрытия ряда ароматических углеводородов.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p 327
Д.К. 541.572.54

И. А. Атанасиу, М. Няцэ-дэлеску: **Реакции редокс на графите .II. Смешанные и обратимые потенциалы ля нескольких систем редокс.**

В настоящей работе приводятся несколько сравнительных изучений проведенных на электродах из спектрального графита и платины в отношении смешанных потенциалов для систем редокс Fe^{3+}/Fe^{2+}, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ и $AsO_4^{3-}/$, AsO_3^{3-}, в растворах с различными pH и ранообразными концентрациями окисленных и восстановленных сортов. В качестве опытного метода примянили определение электродного потенциала в условиях равновесия путем сравнения с насыщенным каломельным электродом. Опытные результаты показывают что для системы Fe^{3+}/Fe^{2+} и $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ измеренные потенциалы являются потенциалами Нернста как на платине так и на графите. Для системы AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} иѕмеренные на графите являются смешанными потенциалами, а на платине обратимыми потенциалами (Нернст)

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 331
Д.К. 541.138:543.257.1

Р. МИХАИЛ, А. ВОЙНАРОСКИ

Математические модели для термического крекинга легких углеводородов..... 344

К. ШЕРБЕСКУ, В. РЭЗЕШУ, К. ТУФАН

Испытание на коррозию под напряжением в промышленной атмосфере, ряда элементов и металлических соединений 353

ШТ. ИВЭШКАНУ, И. ГРИГОРИУ, ФЛ. БРАНДРАБУР

К вопросу моделирования процессов коррозии. II. Моделирование процесса окисления 358

Т. СМИГЕЛСКИ

Охрана дыхательный путей. Изучение по реализации поливалентного фильтрирующего патрона 364

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. АРМЯНУ, И. НИКУЛЕСКУ, Д. БРАШОВЯНУ

Фотоколориметрическое определение AI из электрографических растворений 369

Г. ЕППЕРТ, ХЕИДИ ЗЕХ

Влияние вапоризатора проб на развертывание хроматографического микроанализа с программированной температурой 371

М. ОЛТЕНАШУ, Х. КНАЛЛ

Изучение поведения при иррадиации ионообменных смол типа ВИОНИТ. II. Катионнообменные смолы..... 374

И. МУНТЯНУ, М. ХАЛУС

Анализ минеральных масел с добавкой путем И.К. абсорбционной спектрометрии..... 378

О. ТОМА, Т. КРИШАН

Определение атомической абсорбционной спектроскопией следов металлических ионов из силиката алюминия, применяемого в каталитическом крекинге 382

ГР. ТЕОДОРЕСКУ

Методы определения папаверина. Спектральные видимые и инфракрасные характеристики соединения полученного аммониевым райнекатом 386

Г. БАЛИКА, ИЛ. ШТЕФАН

Новый реактив применяемый в хроматографии для идентифицирования новокаина, анестезина и р-а минобензойной кислоты.... 390

В. В. Жинеску: **Эффект упругости вязкоэластопластического флюида на его поведение при срезывающем усилии.**

Развивается теория на основе которой устанавливается уравнение реологического состояния вязкоэластопластической суспенсии, считая что свойство упругости является фактором который определяет неньютоновое вязкое поведение. Устанавливается также уравнение для «частичного» отклонителя унитарных усилий $\bar{\tau}_{ij}^{(e)}$ которое способствует достижению нормальных унитарных усилий σ_{ij}^{e} благодаря упругим свойствам корпуса. Констатируют что для того что-бы достигнуть унитарное срезывающее усилие $\tau^{(vp)}$ флюид (обладая упругим свойством) должен быть подвергнут унитарному срезывающему усилию $\tau > \tau^{(vp)}$ разница $\tau^{(e)} = \tau - \tau^{(vp)}$ применяется для образования унитарного нормального усилия.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 335
Д.К. 532.135

Р. Михаил, А. Войнароски: **Математические модели для термического крекинга легких углеводородов.**

В работе стараются определить сравнительно две кинетические модели по термическому крекингу смесей этан-пропан одновременно с расмотрением влияния которое производить значительное число решающих параметров на результаты реактора. Применяемые кинетические модели были получены селекционированием достаточного числа уравнений полученных путем изучения некоторых своеобразных реакций с возможностью приноравливания факторов частоты и активационных энергий с целью достижения хорошего соответствия модель-промышленная установка. В конце получаются необходимые элементы по оптимизации и руководству процесса при помощи электронного счетчика.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 344
Д.К. 66.092.147.3 .001.57:547.212/.213

Шт. Ивэшкану, И. Григориу, Фл. Брандрабур: **К вопросу моделирования процессов коррозии. II. Моделирование процесса окисления.**

Применяется макрокинетическое моделирование в случае окисления металлов, используя для проверки установленных моделей, опытные результаты полученные при коррозии меди в воздухе при высоких температурах. Интерпретация результатов привела к выводу что скорость коррозии меди определяется скоростью процесса передачи кислорода через образовавшуюся пленку окисления. Из кинетических уравнений процесса высчитали величину коэффициента передачи кислорода через пленку, а также и время использования пленки применяемой при опытах.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 358
Д.К. 620.193.001.57

В. Армяну, И. Никулеску, Д. Брашовяну: **Фотоколориметрическое определение AI из электрографических растворений**

Изучали электрографические растворения алюминия из чистого AI, из бронза AI 9 из сплава V_{63}, из сплава AM (1) и из сплава D_1. Применяли в качестве основы фильтровальную бумагу и различные электролиты. Изменяли продолжительность контакта, потенциальную разницу электролита (род и количество). Электрографические пробы были колориметрированы в растворе на спектроколориметре СПЕКОЛ получая точность порядка полуколичественных и количественных методов.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 659
Д.К. 543.41:546.621

М. Олтенашу, Х. Кналл: **Изучение носители при иррадиации ионообменных смол типа Вионит. II. Катионнообменные смолы.**

Наблюдали влияние ионного обмена на устойчивость при иррадиации смолы, работая во влажном состоянии в формах H^+, Na^+, Ca^{2+}, Fe^{3+}, при различных дозах иррадиаций. При постоянной дозе (D_i = 10-8 рад) изучали влияние степени ретикуляции на устоичивость смолы для форм и Na^+.
Во всех случаях определили обменную способность, содержание воды и удельный вес смолы. Смола Вионит CS — 3 подвержена структуральным изменениям при интегральных дозах превышая 1.10^8 рад.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 374
Д.К. 661.183.123.2

И. Мунтян, М. Халус: **Анализ минеральных масел с добавкой путем И. К. абсорбционной спектроскопией.**

На основание изучения И. К. абсорбционных спектров ряда присадок относящихся к типам: дитиофосфатам, фенатам, сульфонатам и полиметакрилатам, селекционировали специфические полосы абсорбции которые позволяют непрсредственно идентифицировать эти присадки, тогда когда они находятся в минеральной смеси масла.
Указывают что удаление интерференций получаемых абсорбцией свойственной минеральному основному маслу возможно, компенсируя практически таким же маслом, со спектральной точки зрения как и основным маслом приготовленным путем удаления присадок из анализированного масла.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 378
Д.К. 543.422.4:621.892.8

INHALT

R. NICOLOVA, D. BARTHOMEUF, H. CHARCOSSET, Y. TRAMBOUZE

Untersuchung der Platin-Aluminium-Silizium-Katalysatoren beim Hydrierungsprozess des Cis-2-Butens..... 321

P. PĂNCULESCU, A. SERPER

Synthese einiger Derivate der 2-Methyl-6-Hydroxychinolin-4-Karboxylsäure 325

I. SOLACOLU, C. SOLACOLU, C. GIURCANU

Einschlussverbindungen koordinativer Zusammensetzungen .I. Untersuchung der Spaltgleichgewichte der Klathrate vom Typ $M(SCN)_2$ $(4\text{-MePy})_4$. Ar und der koordinativen Trägerverbindungen 327

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU

Redoxreaktionen auf Graphit. II. Gemischte und reversierbare Potentiale für einige Redoxsysteme 331

V. V. JINESCU

Auswirkung der Elastizität der zähelastischplastischen Flüssigkeit auf deren Verhalten gegenüber Scherbeanspruchungen 335

R. MIHAIL, ALEX. WOINAROSCHY

Mathematische Modelle für die thermische Spaltung leichter Kohlenwasserstoffe 344

C. ŞERBESCU, V. RĂZEŞU, C. TUFAN

Korrosionsversuch einiger metallischen Elemente und Zusammensetzungen unter Spannung und in Industrieatmosphäre 353

ST. IVĂŞCANU, I. GRIGORIU, FL. BRANDRABUR

Beiträge zur Modellierung der Korrosionsprozesse .II. Modellierung des Oxydationsprozesses 358

T. SMIGELSCHI

Schutz der Atemwege. Untersuchung im Hinblick auf die Entwicklung eines polyvalenten Filtereinsatzes 364

ANALYTISCHE CHEMIE

V. ARMEANU, I. NICULESCU, D. BRAŞOVEANU

Photokolorimetrischer Nachweis des Al in elektrographischen Dissolutionen.. 369

R. Nicolova, D. Barthomeuf, H. Charcosset, Y. Trambouze: **Untersuchung der Platin-Aluminium-Silizium-Katalysatoren beim Hydrierungsprozess des Cis-2-Butens**

Die Verfasser untersuchten die Platinkatalysatoren (0,6% P_t) auf Aluminium-Siliziumträger, die bei der Hydierungsreaktion des Cis-2-Butens zu Butan verwendet werden. Es wird der Einfluss des Trägers mit veränderlichem Verhältnis Al_2O_3/SiO_2 – auf die katalytischen Eigenschaften der metallischen Wirkkomponente analysiert.

Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 321
D.K.547.214:542.941.7:542.973

. Solacolu, C. Solacolu, C. Giurcanu: **Einschlussverbindungen koordinativer Zusammensetzungen .I. Untersuchung der Spaltgleichgewichte der Klathrate vom Typ $M(SCN)_2$ $(4\text{-MePy})_4$ Ar und der koordinativen Trägerverbindungen**

Die Daten, die bei der thermodynamischen Untersuchung der koordinativen Zusammensetzung $M(SCN)_2(4\text{-MePy})_n$ und der Klathrate der hexakoordinierten Verbindung mit *p*-Xylen, in der M=Co, Ni, 4-MePy = γ-Pikolin und $n=2$ und 4 sind, erzielt wurden, werden dargelegt. Der Beitrag enthält eine Klassifikation jener Typen von Trägernetzen der koordinativen Verbindung, die durch die Schliessung einiger aromatischen Kohlenwasserstoffe, Klatharatverbindung bilden können.

Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 327
D.K.541.572.54

I. A. Atanasiu, M. Neaţă-Bălescu: **Redoxreaktionen auf Graphit .II. Gemischte und reversierbare Potentiale für einige Redoxsysteme**

Die Arbeit umfasst einige Vergleichstudien über Elektroden aus Spektralgraphit und Platin in bezug auf die gemischten Potentiale für Redoxsysteme Fe^{3+}/Fe^{2+}, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ und AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} in Lösungen mit unterschiedlichem pH und verschiedener Konzentration der oxydierten und reduzierten Arten. Als Versuchsmethode wurde die Bestimmung des Elektrodenpotentials unter Gleichgewichtsbedingungen im Vergleich zur Elektrode aus gesättigtem Hornquecksilber angewandt. Die Versuchsergebnisse zeigten, dass für die Systeme Fe^{3+}/Fe^{2+} und $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ die gemessenen Potentiale sowohl auf Platin als auch auf Graphit Nernst-Potentiale sind. Für das System AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} sind die auf Graphit gemessenen Potentiale, gemischte, und die auf Platin reversierbare (Nernst) Potentiale.

Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 331
D.K.541.138:543.257.1

V. V. Jinescu **Auswirkung der Elastizität der zähelastischplastischen Flüssigkeit auf deren Verhalten gegenüber Scherbeanspruchungen**

Der Verfasser entwickelt eine Theorie, auf deren Grundlage die Gleichung für den rheologischen Zustand einer zähelastischplastischen Suspension bestimmt wird. Dabei ging er von der Voraussetzung aus, dass die Elastizität das zähe, newtonsche Verhalten bestimmt. Ferner wird eine Gleichung für den „teilweisen" Deviator der einheitlichen Beanspruchungen $\tau_{ij}^{(e)}$ ermittelt, der zur Realisierung der normalen einheitlichen Beanspruchungen σ_{ij}^{e}, als Folge der elastischen Eigenschaften des Körpers beiträgt. Es wurde die Feststellung gemacht, dass nur dann eine einheitliche Scherbeanspruchung $\tau^{(vp)}$ erzielt werden kann, wenn die Flüssigkeit (mit elastischer Eigenschaft) einer einheitlichen Scherbeanspruchung $\tau > \tau^{(vp)}$ ausgesetzt wird. Die Differenz $\tau^{(e)} = \tau - \tau^{(vp)}$ wird für die Erzeugung der normalen einheitlichen Beanspruchung verwendet.

Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 335
D.K.532.135

R. Mihail, Alex. Woinaroschy: **Mathematische Modelle für die thermische Spaltung leichter Kohlenwasserstoffe**

Die Verfasser stellen einen Vergleich zwischen zwei kinetischen Modellen für die thermische Spaltung der Gemische Äthan-Propan auf und untersuchen gleichzeitig den Einfluss einer kennzeichnenden Anzahl entscheidender Parameter auf die Leistung des Reaktors. Die angewandten kinetischen Modelle wurden durch die Auswahl einer entsprechenden Anzahl von Gleichungen ermittelt, die sich bei der Untersuchung einzelner Reaktionen ergaben. Es besteht die Möglichkeit die Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien anzugleichen, um eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Industrieanlage zu erzielen. Abschliessend werden die notwendigen Elemente für eine Optimalgestaltung und Steuerung des Prozesses durch einen Automatrechner erzielt.

Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 344
D.K. 66.092.147.3.001.57:547.212.213

St. Ivăşcanu, I. Grigoriu, Fl. Brandrabur: **Beiträge zur Modellierung der Korrosionsprozesse .II. Modellierung des Oxydationsprozesses**

Für den Fall der Metalloxydation wird die makrokinetische Modellierung angewandt. Die betreffenden Modelle werden durch die Versuchsergebnisse überprüft, die bei der Luftkorrosion des Kupfers unter hohen Temperaturen erzielt wurden. Die Auswertung der Ergebnisse führte zur Schlussfolgerung, dass die Geschwindigkeit des Korrosionsprozesses beim Kupfer von der Geschwindigkeit des Übertragungsprozesses des Sauerstoffs durch den gebildeten Oxydüberzug bedingt ist. Mit Hilfe der kinetischen Gleichungen des Prozesses wurde der Wert des der Sauerstoffübertragung durch den Überzug und die Verschleissdauer der Versuchsplatte berechnet.

Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 358
D.K.620.193.001.57

G. EPPERT, HEIDI ZEH

Der Einfluß des Probenverdampfers auf die temperaturprogrammierte gaschromatographische Spurenanlyse 371

M. OLTENAŞU, H. KNALL

Untersuchung des Verhaltens der Ionenaustauschharze Typ VIONIT gegenüber Bestrahlung. II Kationenaustauschharze 374

I. MUNTEANU, M.HALUS

Analyse der gedoppten Mineralöle durch Infrarot-Absorbtionsspektrometrie 378

O. TOMA, T. CRIŞAN

Nachweis von Spuren metallischer Ionen in dem, bei der katalytischen Spaltung verwendeten Aluminiumsilikat durch atomare Absorbtionsspektroskopie .. 382

GR. TEODORESCU

Bestimmungsmethode des Papaverins. Spektralkennzeichen im sichtbaren und Infrarotbereich der, mit Ammonium-Reineckat erzielten Verbindung.. 386

GH. BALICA, IL. ŞTEFAN

Eine neues, in der Chromatographie verwendetes Reagens für die Bestimmung des Novokains, Anestesins und der p-Aminobenzolsäure 390

R. NICOLOVA, D. BARTHOMEUF, H. CHARCOSSET, Y. TRAMBOUZE

Etude des catalyseurs de platine-alumosilice dans le processus d'hydrogénation du cis-butène-2 321

P. PĂNCULESCU, A. SERPER

La synthèse de certains dérivés de l'acide 2-méthyl-6-hydroxyquinoline-4-carboxilique 325

I. SOLACOLU, C. SOLACOLU, C. GIURCANU

Composés clatrés des combinaisons coordinatives. I. Etude des équilibres de dissociation des clatrates du type $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. Ar et des combinaisons coordinatives support 327

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU

Réactions redox sur graphite. II. Les potentiels mixtes et réversibles pour quelques systèmes redox..... 331

V. V. JINESCU

L'effet de l'élasticité du fluide visco-élastoplastique sur son comportement à la sollicitation de cisaillement..... 335

V. Armeanu, I. Nicuiescu, D. Braşoveanu: **Photokolorimetrischer Nachweis des Al in elektrographischen Dissolutionen**

Es wurden die elektrographischen Dissolutionen des Aluminiums aus reinem Al, aus Bronz Al 9, aus V_{-65}-Legierung aus AM(t)-Legierung und D_1-Legierung untersucht. Als Träger wurden Filterpapier und verschiedene Elektrolyte verwendet. Verändert wurden die Kontaktdauer, die Potentialdifferenz das Elektrolyt (Beschaffenheit und Menge). Die elektrographischen Proben wurden in der Lösung mit Hilfe eines Spektrokolorimeters SPECOL kolorimetriert und die gleiche Präzision, wie bei Anwendung der halbquantitativen und quantitativen Methoden erzielt.

Rev. Chim. **24,** 1973, p. 369
D.K. 543.41:546.621.

M. Oltenaşu, H. Knall: **Untersuchung des Verhaltens der Ionenaustauschharze, Typ Vionit gegenüber Bestrahlung .II. Kationenaustauschharze**

Es wurde der Einfluss des Austauschions auf die Bestrahlungsbeständigkeit des Harzes verfolgt. Dabei wurde in feuchtem Zustand mit den Formeln H^+, Na^+, Ca^{2+}, Fe^{3+} bei verschiedenen Strahlungsdosen gearbeitet. Bei konstanter Dosierung ($D_i = 10^8$ Rad.) wurde der Einfluss des Vernetzungrands auf die Beständigkeit des Harzes für die Formeln H^+ und Na^+ untersucht. In allen Fällen wurde die Austauschkapazität, der Wassergehalt und das spezifische Gewicht des Harzes bestimmt. Bei einer Integraldosis von mehr als 1.10^8 Rad. erleidet das Harz Vionit CS-3 strukturelle Veränderungen

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 5, p. 374
D.K. 661.183.123.2

I. Munteanu, M. Halus: **Analyse der gedoppten Mineralöle durch Absorbtionsspektroskopie in Infrarot**

Durch Untersuchung einer Reihe von Zusatzmitteln vom Typ Dithiophosphate, Phenate, Sulfonate und Polymethylakrylate durch Infrarotabsorbtion wurden spezifische Absorbtionsbände rausgewählt, die eine unmittelbare Bestimmung dieser Zusätze im Gemisch mit Mineralöl gestatten. Die als Folge der Eigenabsorbtion des Mineralöls auftretende Interferenz kann ausgeschaltet werden, und zwar durch die Kompensation mit einem praktisch, mit dem Grundöl identischen Öl, das durch Abtrennung der Zusätze aus dem analysierten Öl mit Hilfe der Chromatographie gewonnen wird.

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 5, p. 378
D.K. 543.422.4:621.892.8

SOMMAIRE

R. Nicolova, D. Barthomeuf, H. Charcosset, V. Trambouze: **Etude des catalyseurs de platine-alumo-silice dans le processus d'hydrogénation du cis-butène-2**

On présente une étude des catalyseurs de platine (0.6% Pt) sur des supports d'alumino-silice, utilisés dans la réaction d'hydrogénation du cis-2-butène au butane. On examine l'influence du support à rapport variable Al_2O_3/SiO_2 sur les propriétés catalytiques de la composante active métallique.

Rev. de Chim. **24,** 1973, nr. 5, p. 321
C.D. 547.214;541.941.7:542.973

I. Solacolu, C. Solacolu, C. Giurcanu: **Composés clatrés des combinaisons coordinatives. I. Etude des équilibres de dissociation des clatrates du type $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. Ar et des combinaisons coordinatives support**

On présente les données obtenues par l'étude thermoanalytique de la combinaison coordinative M $(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_n$ et des clatrates de la combinaison hexacoordonnée avec *p*-xylène, où M = Co, Ni 4-MePy = γ-picoline et $n = 2$ et 4. Les données vérifient un modèle structural proposé antérieurement. On propose une classification des types de réseaux support de combinaison coordinative, capables de former des composés du type clatré par la fermeture de certains hydrocarbures aromatiques.

Rev. de Chim. **24,** 1973, nr. 5, p. 327
C.D. 541.572.54

I. A. Atanasiu, M. Neaţă-Bălescu: **Réactions redox sur graphite. II. Les potentiels mixtes et réversibles pour quelques systèmes redox**

L'article présente quelques études comparatives effectuées sur des électrodes en graphite spectral et platine concernant les potentiels mixtes pour les systèmes redox Fe^{3+}/Fe^{2+}, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_4^6$ et $AsO_4^{3-}/$, AsO_3^{3-} dans des solutions aux différents pH et aux concentrations variées des espéces oxydée et réduite. Comme méthode expérimentale, on a utilisé la détermination du potentiel d'électrode dans des conditions d'équilibre par rapport à l'électrode de calomel saturé (e.c.s.). Les résultats expérimentaux indiquent que pour les systèmes Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ les potentiels mesurés sont des potentiels Nernst autant sur la platine que sur le graphite. Pour le système AsO_4^3/AsO_3^{3-}, les potentiels mesurés sur graphite sont des potentiels mixtes et ceux mesurés sur platine sont des potentiels réversibles (Nernst).

Rev. Chim. **24,** 1973, nr. 5, p. 331
D.C. 541.138;543.257.1

R. MIHAIL, ALEX. WOINAROSCHY

Modèles mathématiques pour le cracking thermique des hydrocarbures légers 344

C. ŞERBESCU, V. RĂZEŞU, C. TUFAN

L'essai à la corrosion sous tension dans l'atmosphère industrielle de certains éléments et assemblages métalliques.. 353

ST. IVĂŞCANU, I. GRIGORIU, FL. BRANDRABUR

Contributions au modelage des processus de corrosion. II. Modelage du processus d'oxydation 358

T. SMIGELSCHI

Protection des voies respiratoires. Etude sur la réalisation d'une cartouche filtrante polyvalente 364

CHIMIE ANALYTIQUE

V. ARMEANU, I. NICULESCU, D. BRAŞOVEANU

Détermination photocolorimétrique de l'Al des dissolutions électrographiques 369

G. EPPERT, HEIDI ZEH

L'influence du vaporisateur d'épreuves sur le déroulement de la microanalyse chromatographique à température programmée 371

M. OLTENAŞU, H. KNALL

Etude sur le comportement à l'irradiation des résines échangeurs d'ions du type VIONITE. II. Résines échangeurs de cations 374

I. MUNTEANU, M. HALUS

L'analyse des huiles minérales additivées par spectroscopie d'absorption en infrarouge 378

O. TOMA, T. CRIŞAN

Détermination par spectroscopie d'absorption atomique des traces d'ions métalliques du silicate d'aluminium utilisé dans le cracking catalytique 382

GR. TEODORESCU

Méthodes de détermination de la papavérine. Les caractéristiques spectrales en visible et infrarouge du composé obtenu avec du reineckate d'ammonium.. 386

GH. BALICA, IL. ŞTEFAN

Un nouveau réactif utilisé en chromatographie pour identifier la novocaïne, l'anestézine et l'acide p-aminobenzoïque.. 390

V. V. Jinescu: **L'effet de l'élasticité du fluide viscoélastoplastique sur son comportement à la sollicitation au cisaillement**

On développe une théorie sur la base de laquelle on établit l'équation d'état rhéologique d'une suspension viscoélastoplastique, considérant que la propriété d'élasticité est celle qui détermine le comportement visqueux non-newtonien. On établit également une équation pour le déviateur „partiel'' des efforts unitaires $\overset{-(e)}{\tau_{ij}}$, qui contribue à la réalisation des efforts unitaires normaux $\overset{e}{\sigma_{ij}}$, en raison des propriétés d'élasticité du corps.
On constate que, pour réaliser un effort unitaire de cisaillement $\tau^{(vp)}$, le fluide (ayant la propriété d'élasticité) doit être soumis à un effort unitaire de cisaillement $\tau > \tau^{(vp)}$; la différence $\tau^{(e)} = \tau - \tau^{(vp)}$ est utilisée pour engendrer l'effort unitaire normal.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 335
C.D. 532.135

R. Mihail, Alex. Woinaroschi: **Modèles mathématiques pour le cracking thermique des hydrocarbures légers**

Le but de l'étude est d'évaluer de façon comparative deux modèles cinétiques pour le cracking thermique des mélanges d'éthane-propane et d'examiner en même temps l'influence qu'un nombre significatif de paramètres de décision peut exercer sur les performances du réacteur. Les modèles cinétiques utilisés ont été obtenus par la sélection d'un nombre suffisant d'équations résultées de l'étude de certaines réactions singulières avec possibilité d'ajuster les facteurs de fréquence et les énergies d'activation, en vue d'atteindre une bonne concordance modèle-installation industrielle. On obtient finalement les éléments nécessaires à l'optimisation et à la conduite du processus par un calculateur.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 344
C.D. 66.092.147.3.001.57:547.112/.213

St. Ivăşcanu, I. Grigoriu, Fl. Brandrabur: **Contributions au modelage des processus de corrosion. II. Modelage du processus d'oxydation**

On utilise le modelage macrocinétique dans le cas de l'oxydation des métaux, en ayant recours pour la vérification des modèles établis, aux résultats expérimentaux obtenus à la corrosion du cuivre dans l'air, à des températures élevées.
L'interprétation des résultats a abouti à la conclusion que la vitesse du processus de corrosion du cuivre est déterminée par la vitesse du processus de transfert de l'oxygène par la pellicule d'oxyde formée. A partir des équations cinétiques du processus, on a calculé la valeur du cœfficient de transfert de l'oxygène par la pellicule, ainsi que le temps de consommation de la plaque utilisée dans les expériences.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 358
C.D. 620.193.001.57

V. Armeanu, I. Niculescu, D. Braşoveanu: **Détermination photocolorimétrique de l'Al des dissolutions électrographiques**

Les dissolutions électrographiques de l'aluminium de l'Al pur, du bronze Al 9, de l'alliage V_{65}, de Al'alliage AM (t) et de l'alliage D_1 ont été étudiées. On a utilisé comme support le papier de filtre et différents électrolytes. On a fait varier le temps de contact, la différence de potentiel, l'électrolyte (nature et quantité). Les épreuves électrographiques ont été colorimétrées en solution sur un spectrocolorimètre SPECOL, la précision obtenue étant de l'ordre des méthodes semi-quantitatives et quantitatives.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 369
C.D. 543.41.546.621.

M. Oltenaşu, H. Knall: **Etude sur le comportement à l'irradiation des résines échangeurs d'ions du type vionite. II. Résines échangeurs de cations**

On a étudié l'influence de l'ion d'échange sur la stabilité aux radiations de la résine, en travaillant à l'état humide dans les formes: H^+, Na^+, Ca^{2+}, Fe^{3+}, à différentes doses d'irradiation.
A une dose constante ($D_i = 10^8$ rad), on a étudié l'influence du degré de réticulation sur la stabilité de la résine, pour les formes H^+ et Na^+.
Dans tous les cas, on a déterminé la capacité d'échange, la teneur en eau et le poids spécifique de la résine.
La résine Vionite CS-3 subit des modifications structurales à des doses intégrales dépassant 1.10^8 rad.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 374
C.D. 661.183.123.2

I. Munteanu, M. Halus: **L'analyse des huiles minérales additivées par spectroscopie d'absorption en infrarouge**

Sur la base de l'étude des spectres d'absorption en infrarouge d'un certain nombre d'additifs appartenant aux types: dithiophosphates, phénates, sulfonates et polymétacrylates, il a été sélectionné des bandes spécifiques d'absorption qui permettent d'identifier directement ces additifs, lorsqu'ils sont mélangés à une huile minérale.
L'élimination des interférences dues à l'absorption propre de l'huile minérale de base s'est avérée possible en compensant par une huile pratiquement identique du point de vue spectral à celle de base, préparée par l'élimination, par voie chromatographique, des additifs de l'huile à analyser.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 5, p. 378
C.D. 543.422.4: 621.892.8

ZILELE TEHNICII REPUBLICII DEMOCRATE GERMANE ÎN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Camera de Comerţ Exterior a RDG organizează în colaborare cu PUBLICOM, „Zilele Tehnicii RDG" între 4—7 iunie 1973 la hotelul Athéne-Palace în Bucureşti.

Programul va cuprinde 20 de conferinţe pe următoarele teme:

1. Posibilităţile industriei construcţiei de instalaţii chimice în vederea realizării unor instalaţii chimice nepoluante-VEB-Combinatul de instalaţii chimice şi montaj-Leipzig.

2. „LE-Wachs" (ceruri polietilenice) produse de VEB-uzinele Leuna; proprietăţi şi aplicaţii.
VEB-Uzinele Leuna.

3. „L_2-Harz" (răşină cetonică) şi „LE-Wachs 114", două produse ale uzinelor VEB-Leuna, pentru industria vopselurilor şi a lacurilor.
VEB-Uzinele Leuna.

4. Catalizatori Leuna pentru petrochimie şi producţia de azot, VEB-Uzinele Leuna.

5. Obţinerea butadienei după procedeul DIFEX.
VEB-Uzinele Leuna.

6. Construcţii, avantaje şi aplicaţii economice ale instalaţiilor de răcire şi condensare, răcite cu aer, precum şi echipamente de ventilaţie pentru turnuri de răcire (scruber) .
VEB-Fabrica de maşini NEMA, Netzschkau.

7. Noi posibilităţi ale colaborării tehnico-ştiinţifice dintre industria de armături din RSR şi RDG, precum şi folosirea integrală a posibilităţilor de specializare şi coordonare.
VEB — Uzina de armături, Magdeburg.

8. Exemple de tehnologie pe maşinile de laminat profile UPW şi pe maşina de confecţionat roţi dinţate fine prin rostogolire UZWF-125.
VEB — Combinatul de tehnică a transformării prin prelucrare — Erfurt.

9. Funcţionarea şi aplicarea comenzilor complet hidraulic.
VEB — Combinatul ORSTA-Hidraulik, Întreprinderea Parchim.

10. Adezivi aplicaţi prin topire; produse care asigură un procedeu de îmbinare de înaltă productivitate în industria mobilei, poligrafice şi de ambalaje.
VEB — Uzinele unite de adezivi, Pirna.

11. Bazele şi dezvoltarea construcţiilor metalice uşoare.
VEB — Combinatul de construcţii metalice uşoare — Leipzig.

12. Sistemul de produse „ursamat-K 4000".
VEB — Uzinele de aparataj şi instrumente de reglare — Teltow.

13. Supravegherea electronică a pacienţilor; un domeniu de activitate interdisciplinară.
VEB — Combinatul de aparataj de măsurare, Zwönitz.

14. Un nou strung cu mandrină specială pentru comandă numerică DF 315 NC-S, pentru prelucrarea de piese în serii mici.
VEB — Combinatul de maşini unelte „7. Oktober", Wema — Magdeburg.

15. Realizări ale RDG în prelucrarea firelor PA fine, tip mătase de înaltă calitate pe maşini noi proiectate în RDG.
VEB — Combinatul de fibre sintetice, Schwarza.

16. Probleme ale înregistrării de date şi soluţionarea lor cu ajutorul produselor ASCOTA.
Kombinat Zentronik — Uzinele de maşini de contabilizat, Karl Marx-Stadt.

17. Instalaţii şi utilaje pentru producerea industrială a căldurii pe cale electrică din combinatul LEW şi posibilităţi de aplicare.
VEB — Kombinat LEW, Hennigsdorf.

18. Maşini de sudat cap la cap prin topire; mijloace moderne de raţionalizare.
VEB — Combinatul de maşini unelte „Fritz Heckert" Karl Marx Stadt.

19. Conducte tubulare din sticlă pentru scopuri tehnice.
Uzinele de sticlă — Jena, Schott u. Gen.

Informaţii suplimentare se pot obţine prin: Secţia comercial-politică a Ambasadei RDG, Calea Dorobanţilor 14, Bucureşti.

R. Nicolova* D. Barthomeuf, H. Charcosset, şi Y. Trambouze**

Studiul catalizatorilor de platină-alumosilice în procesul de hidrogenare a *cis*-butenei-2

Catalizatorii de tipul platină depusă pe suport pot accelera diferite reacţii, ca: hidrogenarea olefinelor, cracarea hidrogenantă, izomerizarea parafinelor etc. Pînă în prezent nu a existat posibilitatea de a trage concluzii certe şi general valabile asupra influenţei pe care suportul o exercită asupra proprietăţilor catalitice intrinsece ale metalelor depuse [1]. În vederea elucidării acestei probleme, autorii au cercetat procesul de hidrogenare a *cis*-butenei-2, la butan, în prezenţa unor alumosilice platinate (0,6% Pt), cu un conţinut variabil de alumină. Suporturile amorfe, folosite în reacţie, au fost obţinute din aceeaşi alumosilice, în mediu clorhidric. O particularitate a substanţelor obţinute este structura omogenă caracteristică acelora cu un conţinut mai mic de 2% alumină, aluminiul fiind legat sub formă activă în catalizator. Această caracteristică importantă conferă catalizatorilor proprietăţi speciale, de exemplu o serie foarte restrînsă de tării acide şi o selectivitate mai pronunţată [2]. Orice interacţiune metal — oxid legată de natura suportului, ar trebui să urmeze, deci, variaţia acestor parametri. Au mai fost utilizate o silice şi o alumină pură.

I. COMPOZIŢIA CHIMICĂ A CATALIZATORILOR

Platina se depune pe suport prin impregnarea a 15 g suport cu 9,6 ml soluţie apoasă de acid cloroplatinic, avînd un conţinut de 9,4 g/l Pt. Materialul se usucă timp de o noapte într-o etuvă la 110°C şi se supune apoi unei reduceri în curent de hidrogen (2400 cm^3/h) timp de 4 ore la 500°C.

Cantitatea exactă de platină reţinută de suport a fost dozată pe cale chimică. S-a constatat că platina depusă pe suporturi solide, cu un conţinut redus de alumină, este foarte greu solubilă în apă regală. A fost necesar să se procedeze şi la dizolvarea simultană a suportului oxidic, adăugînd la apa regală o anumită cantitate de acid fluorhidric.

În tabela 1 sînt redate conţinuturile de apă, alumină şi platină ale diferiţilor catalizatori solizi obţinuţi.

II. PROPRIETĂŢI TEXTURALE

1. Suprafaţa totală

Suprafaţa specifică a suporturilor şi a catalizatorilor a fost determinată prin metoda BET, după încălzire timp de trei ore la 500°C în vid de 10^{-3} tor.

Rezultatele obţinute centralizate în tabela 2 permit unele observaţii. În ceea ce priveşte suporţii, suprafaţa specifică a celor dezaluminaţi este mai mare decît a produselor iniţiale. Această afirmaţie concordă cu rezultatele obţinute pe probe solide similare obţinute prin tratare cu acetilacetonă în mediu benzenic [3].

Tabela 1

Catalizator	H_2O, %	Al_2O_3 % (raportată la produs uscat)	Pt, % (raportată la produs uscat)
K—14	5,6	14	0,61
K—12,25	4,9	12,25	0,62
K—9,4	8,8	9,4	0,60
K—7,1	7,2	7,1	0,59
K—4,6	7	4,6	0,63
K—2,4	6,8	2,4	0,63
K—2,1	4,1	2,1	0,63
K—1,8	5,2	1,8	0,61
K—0,9	5,4	0,9	0,61
K—0,1	6	0,1	0,64
Al_2O_3-γ	2,7	100	0,53
SiO_2		0	0,60

În afară de aceasta, aşa cum s-a demonstrat cu altă ocazie [4], tratamentul chimic nu perturbă decît în mică măsură volumul total de pori, dar modifică considerabil repartiţia lor pe dimensiuni. Procesul este însoţit de dispariţia porilor cu raze de peste 20—25 Å (care sînt cei mai numeroşi în alumosilicea iniţială) şi de generarea unor pori mai fini. Acest efect se manifestă relativ continuu pînă la eliminarea practic totală a aluminei.

Introducerea platinei în suportul solid conduce la o scădere considerabilă a suprafeţei specifice. Acest rezultat pare surprinzător la prima vedere, avînd în vedere conţinutul redus de platină, cît şi faptul că suprafaţa sa nu constituie decît o fracţiune minimă din suprafaţa totală (tabela 3). Curba de variaţie a suprafeţei specifice în funcţie de conţinutul de alumină este redată în figura 1. Ea prezintă un maxim destul

Tabela 2

Catalizator	S_{suport}, m^2/g	$S_{catalizator}$, m^2/g
K—14	576	504
K—12,25	595	498
K—9,4	526	405
K—2,4	715	530
K—2,1	735	553
K—0,9	723	610
K—0,1	742	663

* Institutul de petrol şi petrochimie, SOFIA, Bulgaria.
** Institutul de cercetări pentru cataliză Villeurbanne — FRANŢA

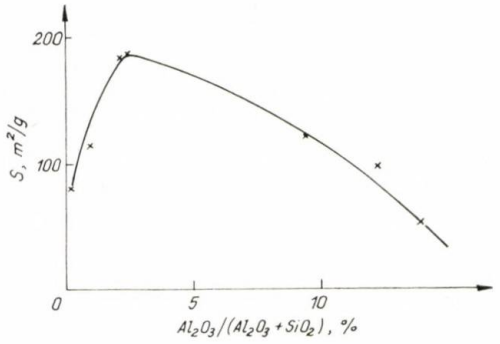


Fig. 1. Scăderea suprafeței specifice prin tratare cu acid cloroplatinic.

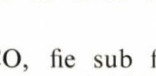
de pronunțat în vecinătatea conținutului de 2—3% Al_2O_3.

Fenomenele menționate pot fi explicate pe mai multe căi. Este posibilă obturarea anumitor pori prin așezarea cristalitelor de platină la intrarea în aceștia.

În plus, este posibil ca acidul cloroplatinic să atace matricea, atît în timpul impregnării probei, cît și în timpul uscării ei în etuvă. De exemplu, se poate admite formarea unei sări complexe de tipul cloroplatinatului de aluminiu.

Situația ar fi atunci comparabilă cu cea care apare la impregnarea unei alumosilice cu acid cromic, la prepararea catalizatorilor de tip Phillips folosiți la polimerizarea olefinelor. În acest caz, interacțiunea chimică dintre suport și substrat a fost dovedită și este însoțită, după tratamentul de activare la 550°C, de o distrugere a texturii solidului [5]. În cazul descris aici, s-ar putea ca complexul platină-alumină să se transforme în timpul procesului de reducere cu hidrogen în platină liberă și o alumină de o formă specială. Acești doi compuși ar contribui apoi împreună și într-o proporție variabilă la obturarea unei părți din porii matricei.

2. Suprafața metalică

Suprafața metalică a catalizatorilor, formată din mai multe faze, poate fi determinată prin chemisorbția selectivă a unui reactiv adecvat. În cazul platinei adsorbanții uzuali sînt hidrogenul sau oxidul de carbon; alegerea este în funcție de metoda de lucru aleasă — volumetrie sau microgravimetrie. Noi am lucrat pe cale microgravimetrică, folosind o microbalanță Sartorius Electron I-Vakuum, care permite determinarea unor variații de greutate sub 5 μg, pentru o greutate a probei de ordinul a 800 mg. În ceea ce privește alegerea adsorbatului, cunoscîndu-se faptul că oxidul de carbon prezintă inconvenientul de a se chemisorbi fie sub formă liniară Pt—CO, fie sub formă de punte  , în proporție variabilă în funcție de natura suportului și de gradul de dispersie a metalului [6], autorii au hotărît să verifice rezultatele obținute folosind și un al doilea gaz — oxigenul. Această alegere s-a ghidat după lucrările publicate de B e n s o n și B o u d a r t [7], care indică existența unei reacții stoechiometrice: $Pt + 1/2\ O_2 \rightarrow PtO$, în apropierea temperaturii camerei.

Tratamentul ce precede măsurătorile de adsorbție se realizează „in situ" la 500°C. El comportă o desorbție timp de o oră la un vid de 10^{-5} torr,o încălzire timp de 12 ore în oxigen (p = 150 torr) o a doua desorbție, timp de o oră, o încălzire de timp de 3 ore, în hidrogen (p = 500 torr) și, în sfîrșit, o desorbție timp de 4 ore. Încălzirea în oxigen are drept scop îndepărtarea urmelor de depuneri hidrocarbonate și este obligatorie pentru a obține rezultate coerente. S-a verificat că tratamentul descris nu împietează asupra activității catalitice. După efectuarea tratamentului menționat, se introduce peste probă oxigen la temperatura camerei și la presiunea de 100 torr, după care se lasă în contact cu substanța solidă timp de 1/2 oră . Cantitatea de oxigen adsorbită ireversibil se determină apoi prin repunere sub vid, cînd echilibrul masic corespunzător în greutate se atinge foarte rapid.

Substanța este supusă apoi unei noi reduceri timp de o oră, în hidrogen la 500°C, și unei desorbții consecutive timp de 11 ore la aceeași temperatură. Apoi se determină masa de oxid de carbon adsorbită ireversibil la temperatura ambiantă, folosind aceeași metodă ca și în cazul oxigenului. Prin măsurători preliminare s-a verificat că cantitățile de gaze adsorbite sînt practic independente de presiunile reactivilor gazoși și de timpul de contact cu catalizatorii.

Probele oarbe efectuate pe materialul-suport au condus la rezultate negative, cu excepția perechii CO-alumină γ (cu o adsorbție de 0,080 mg/g). Rezultatele obținute pe unii dintre catalizatori sînt consemnate în tabela 3. Concordanța între gradele de dispersie a metalului, stabilite prin măsurătorile de adsorbție a oxigenului și a oxidului de carbon, este excelentă pentru alumosilicele platinate. Aceasta înseamnă că practic întreaga cantitate de oxid de carbon se adsoarbe liniar. Aceste rezultate confirmă concluziile prezentate de G r u b e r [6], potrivit cărora proporția de oxid adsorbit sub formă de punte descrește o dată cu gradul de dispersie a metalului și devine egală cu zero în momentul în care acesta scade sub 30%.

Diferența care se observă la alumina platinată poate fi explicată prin chemisorbția oxidului de carbon pe alumina γ. Într-adevăr, tratamentul cu hidrogen la 500°C eliberează fără îndoială unii centri de adsorbție puternică pentru oxidul de carbon. Numărul acestor centri trebuie să crească în prezența

Tabela 3

Suport	% Pt accesibil, pentru O_2	S_{Pt}, m²/g*	% Pt accesibil** pentru CO
K—14	22,7	0,38	23,2
K—9,4	31	0,56	31,5
K—2,4	22,5	0,39	23,1
K—0,1	21,8	0,38	21,8
Al_2O_3-γ	68,7	1,01	83,8***

* — Calculat admițînd o suprafață de 8,9 A² ocupată de atomul de Pt
** — Calculat în ipoteza că tot oxidul de carbon se adsoarbe liniar.
*** — Calculat ținînd cont de corecția pentru adsorbția suportului.

platinei, catalizator de reducere prin excelenţă. Ca urmare, corecţia pentru adsorbţia suportului, determinată pe baza măsurătorilor pe probe oarbe, este prea mică. În acest caz, numai măsurătorile de absorbţie a oxigenului pot conduce la valori corecte ale gradului de dispersie.

Analiza conţinutului procentual de atomi de platină accesibili conduce la următoarele observaţii. În primul rînd, valorile determinate sînt ceva mai mici decît cele întîlnite în literatura de specialitate, indiferent dacă este vorba despre un suport de alumină [7] sau un suport de alumosilice [8]. Cauza poate fi căutată în utilizarea unei soluţii de impregnare relativ concentrate. De altfel, rezultatele obţinute confirmă că, în condiţii identice de impregnare şi reducere, dispersia platinei pe suporturile de alumosilice se face mai puţin bine decît pe cele de alumină [8].

III. PROPRIETĂŢI CATALITICE

În vederea testării activităţii catalitice, substanţele au fost tratate timp de 3 ore la 500°C în curent de hidrogen, reducînd apoi temperatura la 0—5 sau —10°C.

Reacţia de hidrogenare a *cis*-butenei-2 la butan a fost realizată într-un microreactor, la o presiune de hidrogen de ordinul sutimilor de torr, folosind un amestec de reacţie format din 1 mol olefină şi 15 moli hidrogen.

Produsele de reacţie au fost analizate prin cromatografie în fază gazoasă. S-a verificat că o creştere a concentraţiei de *cis*-butenă-2 din amestecul gazos nu duce la o variaţie a cantităţii de butan format. În condiţiile de lucru date, viteza de formare a butanului este, deci, de ordinul zero în raport cu *cis*-butena-2.

În prezenţa unor catalizatori de alumosilice, cu un conţinut de peste 2—3% alumină, procesul de hidrogenare este însoţit de izomerizare la trans-butenă-2 şi butenă-1. Această reacţie, a cărei viteză creşte o dată cu conţinutul în alumină, a fost descrisă în altă lucrare [9]. Aici se va aminti numai că ea nu se produce pe suporturi decît la temperaturi mai mari. Ea a fost atribuită unei acţiuni cooperate a platinei şi a centrilor acizi ai suportului; o parte din hidrogenul disociat în contact cu metalul ar migra către aceşti centri şi i-ar elibera de otrăvurile constituite din produse de precocsificare.

În ceea ce priveşte studiul reacţiei de hidrogenare, nivelul relativ scăzut al presiunii de hidrogen din microreactor explică îmbătrînirea rapidă a catalizatorului. Curbele de variaţie a cantităţii de butan în funcţie de timp prezintă alura redată în figura 2. Luînd în calcul pierderea de activitate catalitică între minutul 10 şi minutul 75 de funcţionare a catalizatorului, raportată la activitatea în minutul 10, se constată (fig. 3) că gradul de îmbătrînire este cu atît mai mare, cu cît temperatura de reacţie este mai scăzută, iar pe de altă parte acest grad depinde de compoziţia chimică a suportului. El este maxim la conţinuturile de alumină între 12 şi 2% şi scade puternic spre concentraţiile mai mici. Influenţa suportului este mult mai evidentă dacă se ia în considerare variaţia activităţii de hidrogenare măsurată în minutul 75 de funcţionare al catalizatorului, în funcţie de conţinutul

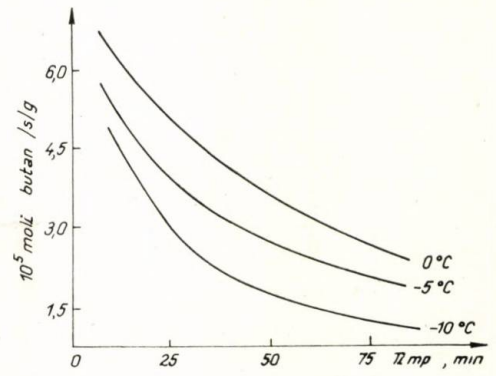


Fig. 2. Variaţia cantităţii de butan formate în funcţie de timpul de funcţionare a catalizatorului.

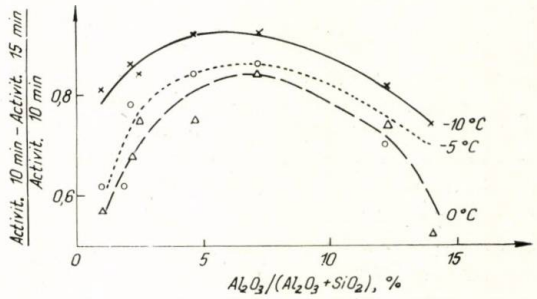


Fig. 3. Gradul de îmbătrînire a catalizatorului în funcţie de conţinutul de alumină.

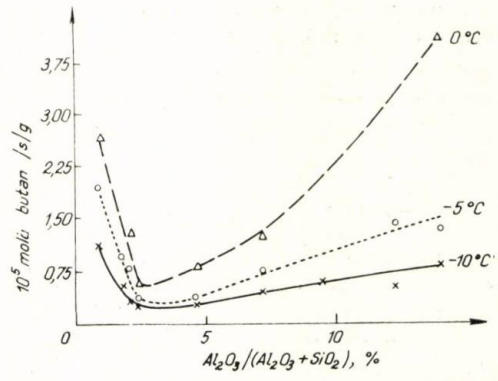


Fig. 4. Viteza de hidrogenare a *cis*-butenei-2 la butan în funcţie de conţinutul de alumină.

procentual de alumină (fig. 4). Această activitate prezintă un minim pronunţat la catalizatorii cu un conţinut de 2—3% alumină.

Calculul energiei de activare în baza rezultatelor testelor efectuate la diferitele temperaturi conduce la valori imprecise şi nevalorificabile, din cauza îmbîcsirii catalizatorilor şi, eventual, a difuziunii reactivilor. Rezultatele obţinute cu silice şi alumină pură platinată, redate în tabela 4, arată o slabă activitate a catalizatorilor şi o îmbătrînire a acestora comparabilă cu a celorlalţi catalizatori.

Tabela 4

Catalizator	Activitatea $\times 10^5$* în minutul 10 (a)			Activitatea $\times 10^5$ în minutul 75 (b)			Pierderea de activitate (a) — (b)/a		
	—10°C	—5°C	+0°C	—10°C	—5°C	0°C	—10°C	—5°C	0°C
$Al_2O_3\ \gamma$ — Pt	1,51	1,96	3,1	0,25	0,53	1,05	0,82	0,73	0,66
SiO_2 — Pt	2,9	7,15	6,4	0,68	1,13	1,2	0,77	0,84	0,81

* Activitate exprimată în moli butan/s/g.

Comparînd cu datele din tabela 3 rezultă cu claritate că variaţia activităţii catalitice nu poate fi atribuită în mod simplist unor variaţii ale suprafeţei metalului depus.

Este de menţionat faptul că nu se poate stabili o corelaţie riguroasă între aceste două tipuri de parametri decît prin intermediul activităţilor la timpul zero. Într-adevăr, activitatea măsurată în minutul 10 este deja grevată de o primă valoare de îmbătrînire care diferă de la catalizator la catalizator. În general, îmbătrînirea este fără îndoială legată în principal de doi factori: aciditatea suportului, care determină formarea reziduurilor hidrocarbonate, şi porozitatea acestuia. Este probabil ca centrii metalici să se otrăvească mai mult sau mai puţin uşor, în funcţie de poziţia lor în raport cu suprafaţa matricei.

S-a demonstrat că extracţia progresivă a aluminei dintr-o alumosilice duce la formarea unor solide complet diferite de cele obţinute prin coprecipitare sau impregnare. Numai o parte din alumina introdusă în procesul iniţial de preparare intervine ca fază catalitic activă, iar alumina necombinată apare sub formă de insule izolate. În timpul extracţiei cu un reactiv mineral sau organic, are loc la început dizolvarea acestei alumine libere, apoi după ce solidele ating o concentraţie de 2—3%, alumina din reţeaua alumosilicei începe să treacă, la rîndul său, în soluţie, ducînd la pierderea proprietăţilor catalitice (cracare, izomerizare, deshidratare) [4].

Din cele expuse rezultă că proprietăţile speciale ale catalizatorilor de platină cu un conţinut redus de alumină se datoresc, pe de o parte, diminuării activităţii de cracare, iar pe de altă parte faptului că suportul prezintă pori prea fini, pentru a permite pătrunderea platinei în timpul impregnării. Particulele metalice se aşază pe suprafaţa exterioară a suportului şi, ca urmare, este mai puţin sensibil la îmbătrînire.

Consideraţii de alt ordin pot contribui, de asemenea, la interpretarea rezultatelor obţinute. Ele se bazează pe observaţia că în gama de concentraţii de 12—2% Al_2O_3 anumite produse îmbătrînesc în acelaşi mod, în timp ce activitatea lor catalitică variază de 2—8 ori. Se poate presupune că, la grade comparabile de dispersie, activitatea intrinsecă a metalului variază în funcţie de compoziţia suportului, cu alte cuvinte, în funcţie de intensitatea cîmpului cristalin superficial al oxidului mixt.

Bibliografie

1. Germain, J. E. Bull. Soc. Chim. Fr. **22,** 1966.
2. Barthomeuf, D. C.R. Acad. Sc. Paris, **259,** 1964, p. 3 520.
3. Ballivet, D. Teza de doctorat, Lyon, 1967.
4. Barthomeuf, D., Ballivet, D., Devaux, R. şi Trambouze, Y. Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, p. 1 495.
5. Charcosset, H., Revillon, A., Guyot, A. J. Cat., **12,** 1968.
6. Gruber, H. J. Phys. Chem., **66,** 1962, p. 48.
7. Benson, J., Boudart, M. J. Cat. 4, 1965, p. 704.
8. Larson, O., Mc. Iver, D., Tobin, H. şi Flim, R. E. C. Process Design and Development, **4,** 1962, p. 300.
9. Nicolova, R., Barthomeuf, D., Charcosset, H. şi Trambouze, Y., C. R. Acad. Sci., Paris, Seria C, 265, 1961, p. 468.

RECENZIE

LITEANU CANDID, HOPÎRTEAN ELENA: **Chimie analitică cantitativă. Volumetria.** Edit. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972, 686 p., 82 fig.,125 tabele, format 240 × 170

Apariţia celei de a şasea ediţii a Chimiei Analitice Cantitative are semnificaţii deosebite şi constituie un exemplu edificator. Cartea s-a dovedit de mare utilitate, fiecare ediţie (mereu îmbunătăţită şi completată) epuizîndu-se în scurt timp. Interesul celor ce activează în laboratoare de chimie analitică a crescut continuu pentru această lucrare de bază, prin faptul că ea cuprinde toate cunoştinţele teoretice şi practice în acest domeniu. Îmbunătăţirea continuă a activităţii analitice în diverse sectoare economice din ţară explică şi preocuparea continuă pentru materialul publicat în acest scop. Mai mult, rezultatele remarcabile obţinute în domeniul volumetriei în ultimii ani, sub aspect teoretic şi aplicativ a justificat interesul continuu pentru aplicarea noului în laboratoarele noastre analitice, alături de alte metode noi fizico-chimice şi radiometrice. Tuturor acestor exigenţe ediţiile amintite le-a făcut faţă cu prisosinţă.

Noua ediţie are cîteva trăsături specifice care evidenţiază valoarea acesteia. Aspectele teoretice privind procesele ce au loc în diferite metode volumetrice sînt dezvoltate deosebit. Aceasta apare oarecum firesc, aprofundarea temeinică a acestora fiind obligatorie pentru o justă aplicare în marea varietate de cazuri ce se ivesc în practică. Pe plan mondial se remarcă apariţia recentă a unei bogate literaturi de studii teoretice privind metodele analitice şi completarea şi revizuirea datelor referitoare la metode de mult aplicate (printre care şi cele volumetrice). De aici rezultă importanţa publicării acestor date într-o carte de mare utilitate. Se distinge modul de expunere a datelor teoretice cu frecvente incursiuni în termodinamică, cinetică chimică şi electrochimie. Materialul teoretic apare expus unitar şi într-o formă uşor accesibilă celor cu pregătire superioară.

Cartea cuprinde cele mai importante metode de analiză volumetrică prin reacţii de neutralizare, oxido-reducere, formare de precipitate şi cu formare de complecşi. Se remarcă extinderea largă dată studiului teoretic pentru fiecare tip de reacţii metodele utilizate în practică, apărînd ca exemplificări de aplicabilitate a bogatului material teoretic expus.

Dacă studiile privind reacţiile redox au şi o explicabilitate tehnică importantă, nu mai lipsite de interes sînt reacţiile din complexometrie, în special a efectului de chelatizare, a căror sol a crescut neaşteptat în ultimul timp.

Cartea prof. Liteanu şi colaboratorii rămîne o carte modernă de chimie analitică, pe cît de interesantă pe atît de utilă.

P. Pănculescu şi Ana Serper

SINTEZA UNOR DERIVAŢI AI ACIDULUI 2-METIL-6-HIDROXICHINOLIN-4-CARBOXILIC

Hidrazida acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic, care a fost propusă ca medicament cu acţiune antimicotică [1], se prepară din esterul etilic corespunzător şi hidrat de hidrazină în mediu de etanol absolut [1, 2].

Esterul etilic al acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic este indicat a se obţine [1, 2] din acidul 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic [3, 4] care este transformat întîi în clorură acidă, prin tratare cu clorură de tionil, şi apoi în ester, prin extracţia clorurii acide brute cu etanol absolut, pînă la epuizare. Produsul este izolat din soluţia etanolică şi recristalizat din etanol.

În această lucrare hidrazida acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic s-a preparat din esterul metilic corespunzător şi hidrat de hidrazină în mediu de etanol. Esterul metilic al acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic s-a obţinut din acidul respectiv, prin esterificare cu metanol în prezenţă de acid sulfuric.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Esterul metilic al acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent şi pîlnie de picurare, se introduc 12, 18 g (0,06 moli) acid 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic, 48,5 ml (38,4 g) (1,2 moli) metanol şi 11,76 g (0,12 moli) acid sulfuric (d = 1,84) în picături şi sub agitare.

Se încălzeşte pe baia de apă şi se menţine la reflux 8 ore. Se distilă excesul de metanol la început la presiunea atmosferică, apoi sub vid. Masa cristalină depusă prin răcire se neutralizează cu o soluţie 5% de carbonat de sodiu, se filtrează şi se spală întîi cu aceeaşi soluţie, apoi cu apă la pH = 7. După uscare se obţin 12,5 g produs brut cu p.t. = 194°C.

După două recristalizări din metanol se obţine un produs cu p.t. = 199°C.

Analiza elementară:

— calculat pentru $C_{12}H_{11}NO_3$: C% 66,33, H% 5,10, N% 6,44

— găsit: C% 65,90, H% 5,55, N% 6,53

Hidrazida acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic

Într-un balon se introduc 2,17 g (0,01 moli) ester metilic al acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic brut, 10 ml etanol şi 1,65 g (0,033 moli) hidrat de hidrazină p.a. Se încălzeşte 2 ore pe baia de apă, apoi se filtrează soluţia fierbinte. Prin răcirea soluţiei se depune un precipitat, care se filtrează şi se usucă. Se obţin 1,7 g produs brut. După recristalizare din metanol: apă (9: 1) produsul are p.t. = 260 —3°C.

A fost preparată hidrazida acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic din acidul corespunzător prin transformare directă în esterul metilic respectiv şi apoi prin tratarea acestuia cu hidrat de hidrazină, fără prepararea şi izolarea clorurii acide ca fază intermediară, cum este indicat în literatură.

Randamentul în hidrazidă al acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic, preparat din esterul metilic corespunzător este de 78%, faţă de randamentul de 35%, calculat după indicaţiile de literatură, la prepararea hidrazidei din esterul etilic corespunzător.

Analiza elementară:

— calculat pentru $C_{11}H_{11}N_3O_2$: C% 60,82, H% 5,10, N% 19,34

— găsit: C% 59,98, H% 5,48, N% 19,10

Concluzii

A fost sintetizat şi caracterizat esterul metilic al acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic, substanţă nedescrisă în literatură.

A fost preparată hidrazida acidului 2-metil-6-hidroxichinolin-4-carboxilic, pornind de la esterul metilic corespunzător, cu randament mai bun şi de puritate mai avansată decît datele din indicaţiile de literatură.

Bibliografie

1. Anghel, C. şi Silberg, A., Brevet R. S. România, 51753, 1971.
2. Anghel, C. şi Silberg, A., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia, nr. 1, 1971, p. 9.
3. Halberkann, S., Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1921, p. 54.
4. Dane, E., Balke, O., Hammel, H. şi Müller, F., Liebigs Ann. Chem., 607, 1957, p. 92.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

ACHEMA

Întîlnirea europeană pentru tehnica chimică 1973

În zilele de 20—27 iunie 1973 va avea loc la Frankfurt/Main (R. F. Germania) o întîlnire europeană pentru tehnica chimică, care va fi totodată a 125-a manifestare a Federației europene de inginerie chimică. Ea va cuprinde următoarele consfătuiri

— ACHEMA 1973, a 17-a expoziție de aparatură chimică;
— Ședința festivă și consfătuirea societății chimiștilor germani;
— Ședința festivă a Societății de inginerie din Asociația inginerilor germani;
— Colocviu internațional al Asociației internaționale pentru securitatea socială;
— Ziua forului atomic german;
— Consfătuirea anuală 1973 DECHEMA (Societatea germană de aparatură chimică).

În cadrul întîlnirii europene pentru tehnica chimică 1973, după cuvîntul de salut care va fi adus de președintele societății germane de aparatură chimică (DECHEMA), H. Ley și Conferința festivă, care va fi ținută de M. Eigen din Göttingen R.F.G. laureat al premiului Nobel pentru chimie 1967, cu privire la „Originea și evoluția structurilor vii" vor fi prezentate conferințele plenare „Adoptarea alimentării cu energie la cerințele instalațiilor chimice mari" (B. Frank, Ludwigshafen R.F.G.); „Acționarea măsurilor de protecție contra mediului înconjurător asupra dezvoltării industriale și alegerii poziției întreprinderilor (H. Jürgensen, Hamburg); „Reactoare biochimice" (M. D. Lily, Londra—Anglia); „Reactoare catalitice cu pat fix. Stadiul actual de proiectare" (G. Froment, Gent-Belgia).

Consfătuirea anuală DECHEMA 1973, care va avea loc între 20 și 26 iunie, cuprinde în programul ei 21 de conferințe de ansamblu, ca, de exemplu:
„Rolul construcției de aparate la deschiderea unor noi surse de materii prime și energie" (E. Klapp, Clausthal R.F.G.); „Optimizarea aparatelor tehnice după principiul evoluției biologice" (J. Rechenberg, .R.F.G.); „Depozitarea și curgerea solidelor" (A. W. Jenike, Burlington (Mass) S.U.A.) „Complexul agroindustrial care funcționează pe bază nucleară — o aplicație a procedeului de desalinare a apei de mare" (A. A. Delyannis, Atena/Grecia); „Contribuții la valorificarea industrială a procedeelor cu membrană" (E. U. Franck, Aachen); „Aspecte tehnice și economice ale dezvoltărilor recente în electrosinteză" (F. Goodridge, Newcastle — upon-Tyne/Anglia); „Măsurarea poluării organice în apă" (H. Roques, Toulouse/Franța).

Al doilea colectiv internațional pentru împiedicarea accidentelor de muncă și a bolilor profesionale din industria chimică organizat de Asociația internațională pentru securitate socială, pune accentul pe un schimb de păreri și experiențe între specialiștii din producție, organizații și instituții care activează în domeniul protecției muncii. Această manifestare cuprinde două teme mari de profil : „Protecția contra exploziilor în industria chimică" și „Accidente datorită unor reacții chimice neașteptate".

Ședința festivă a societății de inginerie din Asociația inginerilor germani înscrie în programul ei și trei conferințe plenare: „Sarcinile și problemele construcției de instalații chimice și aparate" (H. Wagner, Frankfurt/Main — Höchst, R.F.G.); „Aspecte de inginerie ale industriei circuitului combustibilului nuclear" (G. Wirths, Hanau, R.F.G.); „Despre știința aglomerării" (H. Rumpf, Karlsruhe, R.F.G.).
Ședința festivă și consfătuirea Societății chimiștilor germani, va sublinia, în lucrările ei, stadiul actual al cercetării științifice în diferitele domenii ale chimiei. Cu această ocazie vor fi decernate distincții și premii pentru realizări deosebit de valoroase.
Ziua forului atomic german are drept temă principală „Probleme tehnice și economice legate de îmbogățirea în uraniu".

Consfătuirea ACHEMA, 1973 cuprinde în programul ei circa 230 de conferințe. Aceste referate vor fi prezentate de specialiști atît din R. F. Germania, cît și din alte țări (Anglia, Austria, Belgia, Canada, R. S. Cehoslovacă, Danemarca, Egipt, Elveția, Franța, R. D. Germană, Grecia, India, Olanda, R. P. Polonă, R. S. România, S.U.A., Suedia, R. P. Ungară). Ele vor da informații asupra celor mai importante domenii de cercetări și dezvoltări tehnice din domeniile principale de aparatură chimică care sînt în legătură cu expoziția organizată în timpul acesta.

Ciclul de Studii ACHEMA, care va avea loc între 21 și 27 iunie 1973, se adresează studenților din semestrele superioare cărora conducătorii competenți ai studiului sistematic le vor ușura cunoașterea aparatelor, mașinilor materialelor de construcții și auxiliarelor puse în discuții la Consfătuirea ACHEMA.

Expozițiile ACHEMA 1973 nu sînt expoziții în sensul strict al cuvîntului, ci reprezintă o pondere importantă în consfătuirea ACHEMA prin faptul că permit ca discuțiile să aibă loc chiar în fața obiectului.
Pe o suprafață netă de circa 100 000 m², vor fi prezentate vizitatorilor exponate ce vor reprezenta mai mult de 2 100 de institute și firme din 24 de țări. Aceste exponate vor fi grupate pe 18 grupe de specialitate. „Cercetarea" este o grupă de expoziție în care 49 de institute de cercetari și de învățămînt superior pun în discuție dezvoltările lor științifice și tehnice, pentru ca rezultatele activităților lor să-și găsească repede accesul în practică.
„Literatură, informații, mijloace de învățămînt și studii" este grupa de expoziție a 53 de firme care arată chimiștilor, fizicienilor și inginerilor, producătorilor și consumatorilor de aparate, specialiștilor de materiale de construcții, oamenilor de știință, tehnicienilor și studenților, cu ce trebuie să se înarmeze spiritualicește în profesia lor.

„Tehnica de laborator" ilustrează realizările a 463 de firme.
„Tehnica producției" este o grupă vastă de exponate prezentate de 1072 de firme, din care cauză se divide în mai multe subgrupe.
„Chimia" este o grupă de expoziție la care participă 13 firme. Ea permite discutarea produselor și procedeelor dezvoltate în uzinele industriei chimice, și anume dezvoltări aparative pentru știință și tehnică, procedee pentru obținerea unor substanțe, noi mijloace auxiliare (umpluturi, catalizatori, agenți frigorifici și termici, materiale de construcții noi etc.).
„Tehnica măsurării, reglării și automatizării", grupă de expoziție la care participă 223 de firme, ilustrează importanța mereu crescîndă pe care îl are acest domeniu în tehnica chimică. Tendința de scădere a prețului de cost cu concomitenta creștere a productivității și de îmbunătățire a calității produselor cauzează necesitatea din ce în ce mai intensă a introducerii unor utilaje de analiză continuă, precum și a reglării și optimizării proceselor cu ajutorul mașinilor electronice de calcul.
„Tehnica materialelor de construcții" pune în discuție, prin exponatele a 221 de firme, materialele metalice și nemetalice pentru tehnica chimică, precum și aparatele și utilajele la care alegerea și prelucrarea materialelor de construcții stau pe prim plan. De asemenea sînt expuse utilaje pentru cercetarea chimică și fizică a materialelor de construcții.
„Tehnica nucleară" prin exponatele a 49 de firme, prezintă aparatele, mașinile, utilajele și mijloacele auxiliare utilizate în tehnica nucleară și în laboratoarele de chimie și fizică nucleară.

Seria de filme ale consfătuirii ACHEMA 1973 cuprinde circa 60 de filme referitoare la cercetare, învățămînt și producție, prezentate în vederea completării imaginilor de progres în aparatură chimică care vor fi obținute în halele expoziției.

Anuarul achema 1971/1973

Reprezintă o nouă ediție a lucrării de documentare asupra progreselor științifice și tehnice din domeniul aparaturii chimice, a chimiei tehnologice și a ingineriei. El cuprinde trei volume:

Volumul I se referă la cercetarea și studiul ingineriei chimice în Europa, cuprinzînd o parte generală și informații referitoare la activitatea din 360 de institute de cercetări din domeniul chimiei tehnologice și ingineriei chimice.
Volumul II se referă la dezvoltările tehnice în aparatura chimică, cuprinzînd informații referitoare la industrie, aparate și mașini pentru chimie, instrumente de măsură și reglare, materiale auxiliare pentru laboratoare, pentru instalații chimice și tehnica nucleară, precum și materiale de construcții pentru aparatura chimică.
Volumul III este un ghid de aparatură chimică din Europa, cuprinzînd și o listă de societăți, institute și firme care au participat la elaborarea anuarului.

✧ ✧ ✧

I. Solacolu, Cornelia Solacolu şi C. Giurcanu

COMPUŞI CLATRAŢI AI COMBINAŢIILOR COORDINATIVE

I. Studiul echilibrelor de disociere ale clatraţilor de tipul $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot Ar$ şi ale combinaţiilor coordinative suport

Compuşii de incluziune de tip clatrat se caracterizează prin aceea că sînt constituiţi din doi componenţi principali, unul dintre componenţi („suport") va forma întotdeauna o reţea cu goluri, în care va fi inclus, în anumite condiţii, cel de-al doilea component („inclus"). În ultimii 10—12 ani, pentru combinaţiile de incluziune a căror componentă-suport formează o reţea cu goluri sub formă de canale (simetrie aproximativ cilindrică) s-a adoptat denumirea de „aduct", în timp ce pentru acele combinaţii de incluziune a căror componentă-suport formează o reţea cu goluri celulare (simetrie aproximativ sferică) se utilizează denumirea de „clatrat" [1—3]. Se poate afirma că, datorită factorilor sterici care condiţionează. fenomenul de incluziune sau, în general, datorită condiţiilor de coordinare din cristal, combinaţiile de incluziune de tip clatrat sînt caracterizate, cel puţin la limită, prin rapoarte fixe între constituenţi, şi această caracteristică a permis clasificarea acestui tip de combinaţii în rîndul compuşilor moleculari.

Combinaţiile moleculare cel mai mult studiate pînă în prezent au fost cele de tipul donor de electroni, ca, de exemplu: interderivaţii hidrocarburi aromatice — halogenuri metalice, hidrocarburi olefinice —, halogenuri metalice, cetone — derivaţi halogenaţi. Cercetările amintite, prin caracterizarea aducţilor de uree şi tiouree, a combinaţiilor de incluziune de tip clatrat, formate de β-hidrochinonă, a celor formate prin închiderea unor hidrocarburi aromatice în reţele de combinaţie coordinativă, au dezvăluit un domeniu vast şi necercetat, cu importante orizonturi teoretice şi cu aspecte tehnologice uneori neaşteptate.

Dintre combinaţiile de incluziune cunoscute se disting în mod deosebit, atît prin minuţiozitatea prezentată în reacţii, cît şi prin proprietăţile caracteristice, compuşii de tip clatrat, în care, spre deosebire de ceilalţi compuşi moleculari (de tip legătură de hidrogen sau transfer de sarcină), legăturile de activare sînt mici, ceea ce indică că numai forţe slabe de tip van der Waals contribuie la formarea şi stabilitatea compuşilor. Acest lucru este posibil în anumite condiţii, în care factorul geometric (dimensiunea, forma şi simetria moleculelor închise) joacă un rol esenţial. În acest fel, combinaţiile de tip clatrat ridică şi o problemă de principiu, legată de însăşi revizuirea noţiunii care se foloseşte în prezent despre combinaţia chimică: în general, în chimie, forţele van der Waals nu sînt considerate capabile să asigure formarea unui compus care să poată fi considerat ca o specie moleculară independentă, dar, în cazul compuşilor de tip clatrat, datorită stabilirii în reţea a unor cîmpuri electrice intense şi a unor energii de interacţiune mari [4], forţele van der Waals sînt destul de puternice pentru a putea considera interacţiunea moleculară ca o bază a legăturii chimice. Lucrări publicate în ultimul timp [5—7] au arătat natura interstiţială a unei serii mari de compuşi intermoleculari şi această problemă, cu vaste implicaţii teoretice şi aplicative, este departe de a fi epuizată.

Dintre tipurile cunoscute de compuşi clatraţi, datorită caracteristicilor structurale specifice, deosebit de interesante sînt combinaţiile formate prin închiderea unor molecule de hidrocarbură aromatică în reţele-suport de combinaţie coordinativă [complexul lui Hofmann $Ni(CN)_2NH_3$ sau compuşi similari, complecşii lui Schaeffer de tipul $M(SCN)_2$ (piridină substituită)$_4$, în care M poate fi Mn, Fe, Co sau Ni, complecşii lui Radzitsky de tipul $Ni(SCN)_2$ (alchilarilamină)$_4$]. Aceşti compuşi ridică importante probleme teoretice (referitoare la interacţiunea dintre molecula închisă şi reţeaua-suport, la starea moleculelor închise în reţea) şi pot fi utilizaţi în procese tehnologice de separare. Pînă în prezent, singurii compuşi de acest tip perfect caracterizaţi sînt cei formaţi de complexul lui Hofmann; în privinţa compuşilor clatraţi formaţi de celelalte tipuri de combinaţii coordinative arătate datele existente sînt încă insuficiente pentru a putea permite o caracterizare satisfăcătoare.

Dintre problemele actuale ale chimiei clatraţilor combinaţiilor coordinative, se pot enumera cele legate de:

— încadrarea unui număr cît mai mare de combinaţii coordinative în rîndul celor care pot, în anumite condiţii, să formeze o reţea cu cavităţi, reţea care să aibă proprietatea de clatrare;

— necesitatea unei clasificări generale a combinaţiilor de acest tip;

— determinarea condiţiilor necesare pentru ca o anumită combinaţie coordinativă să poată forma compuşi de tip clatrat şi studiul stabilităţii acestora, prin studiul termodinamic al echilibrelor lor de obţinere — disociere, precum şi al cineticii acestor echilibre, date ce trebuie în mod necesar corelate cu caracteristicile structurale ale reţelei cristaline suport şi ale moleculei închise;

— determinarea caracterului ambidentat al ligandului tiocian;

— clarificarea interacţiunilor dintre molecula închisă şi reţeaua-suport;

— caracterizarea de noi clase de compuşi clatraţi cu posibilităţi de utilizare practică în procese tehnologice de separare şi încadrarea unui număr mare de combinaţii coordinative cu grad superior de coordinare în rîndul compuşilor de acest tip.

În această lucrare sînt prezentate datele obţinute în studiul echilibrelor de disociere ale compuşilor clatraţi de tipul $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot$ p-xilen (în care M = Ni, Co) şi ale combinaţiilor coordinative suport tetra- şi hexacoordinate, date obţinute prin metode termoanalitice. Aceste date confirmă teoria eliminării în trepte a moleculelor închise de hidrocarbură şi a liganzilor piridinici [8], precum şi modelul structural calitativ propus pentru compuşii de acest tip. Acest model structural trebuie, în mod necesar, corelat cu date cristalografice care să pună în evidenţă dimensiunile şi gradul de compactitate diferit al reţelelor de clatraţi şi de combinaţii coordinative suport, precum şi cu studii spectrofotometrice care să demonstreze natura ambidentată a ligandului tiocian, studii care vor face obiectul unei publicaţii ulterioare şi care vor permite evaluarea interacţiunilor care au loc între moleculele de hidrocarbură aromatică închisă şi reţeaua-suport de combinaţie coordinativă, precum şi stabilirea condiţiilor structurale pe care trebuie să le îndeplinească acestea din urmă pentru a avea proprietăţi de clatrare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Prepararea clatraţilor şi a combinaţiilor coordinative suport

Pentru efectuarea studiului termoanalitic, a studiului difractometric şi a studiului spectrofotometric, a fost preparată, prin metode cunoscute [9], următoarea serie de combinaţii coordinative şi compuşi clatraţi:

$Ni(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2$;	$Co(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2$;
$Ni(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$;	$Co(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$;
$Ni(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot p$-xilen;	$Co(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot p$-xilen;
$Ni(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$ m-xilen;	$Co(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4.m$-xilen.

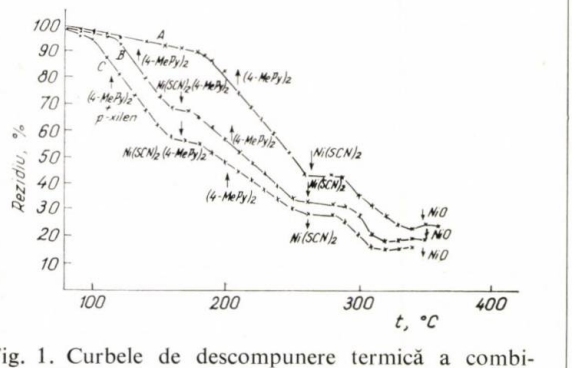


Fig. 1. Curbele de descompunere termică a combinaţiilor coordinative şi a clatratului de nichel:
A — $Ni(SCN)_2$ (4 — MePy)$_2$; *B* — $Ni(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$
C — $Ni(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. p-xilen.

2. Caracterizarea chimică a compuşilor obţinuţi

În scopul caracterizării compuşilor preparaţi, a fost efectuată analiza chimică completă a acestora.

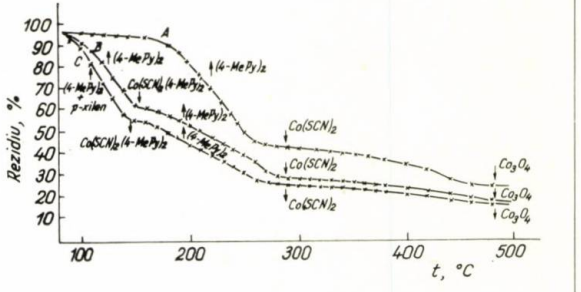


Fig. 2. Curbele de descompunere termică a combinaţiilor coordinative şi a clatratului de cobalt:
A — $Co(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_2$; *B* — $Co(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$;
C — $Co(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$. p-xilen.

S-a determinat conţinutul în metal, (nichel şi, respectiv, cobalt), azot, carbon, sulf şi hidrogen, prin metode cunoscute [10, 11].

3. Determinarea termogravimetrică şi termodiferenţială

Studiul termogravimetric al echilibrelor de disociere ale compuşilor clatraţi şi ale combinaţiilor coordinative suport a fost efectuat la o balanţă termogravimetrică, construită prin adaptarea unei balanţe semimicroanalitice, după un principiu cunoscut [12]. Alimentarea cuptoarelor electrice pentru determinări termogravimetrice şi termodiferenţiale a fost efectuată cu ajutorul aceluiaşi dispozitiv electronic de programare a temperaturii, construit după un principiu cunoscut [12].

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Compoziţia chimică a combinaţiilor coordinative de nichel şi de cobalt şi a compuşilor acestora de tip clatrat cu *p*-xilen corespunde, în limitele erorilor experimentale, cu compoziţia teoretică.

Nu s-a observat formarea unui compus clatrat prin închiderea în reţeaua combinaţiilor coordinative hexacoordinate a *m*-xilenului, compoziţia chimică a acestor compuşi fiind apropiată de cea a combinaţiilor coordinative suport, ceea ce este în conformitate cu ordinea de preferinţă arătată de compuşii $M(SCN)_2$ $(4\text{-}MePy)_4$ faţă de xilenii izomeri în reacţiile de clatrare:

$$p\text{-xilen} \gg o\text{- şi } m\text{- xilen}$$

confirmînd în acest fel rezultatele obţinute prin alte metode [13].

Datele obţinute în studiul termogravimetric al echilibrelor de disociere ale compuşilor clatraţi de tipul $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot$ p-xilen şi ale combinaţiilor coordinative suport hexa- şi tetracoordinate sînt prezentate în figurile 1 şi 2, pentru compuşii de nichel şi, respectiv, de cobalt.

Examinarea curbelor de descompunere termică din figurile 1 şi 2 duce la concluzia că procesul de disociere a compusului clatrat şi a combinaţiilor coordinative suport este un proces în trepte, şi anume:

1. La o temperatură de 95—100°C începe degajarea simultană a hidrocarburii aromatice închise şi a două dintre cele patru molecule de ligand 4-metil

piridină ale combinației coordinative suport, după reacțiile:

$$M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot p\text{-xilen} \rightarrow M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2 + 2(4\text{-}MePy) + p\text{-xilen}$$

sau:

$$M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \rightarrow M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2 + 2(4\text{-}MePy)$$

Intervalurile de temperatură în care au loc aceste reacții sînt 95—160 și 95—140°C, pentru compușii de nichel și, respectiv, de cobalt. În acest interval de temperatură nu s-a observat nici o pierdere în greutate în cazul combinației tetracoordinate $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2$.

2. În intervalurile de temperatură 180—260°C și, respectiv, 160—260°C are loc disocierea combinațiilor tetracoordinate de nichel și de cobalt, după reacția:

$$M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2 \rightarrow M(SCN)_2 + 2(4\text{-}MePy)$$

3. Descompunerea oxidativă a tiocianaților de nichel și de cobalt are loc în intervalurile de temperatură 290—320°C și, respectiv, 320—480°C. Reziduurile finale corespund gravimetric la NiO și, respectiv, Co_3O_4.

Verificarea proceselor determinate prin analiză termogravimetrică a fost efectuată prin analiză termică diferențială și curbele de descompunere termodiferențială ale compușilor clatrați și ale combinațiilor coordinative suport de nichel și de cobalt sînt prezentate în figurile 3 și 4.

Curbele termodiferențiale din figurile 3 și 4 cuprind vîrfurile endoterme de disociere succesive:

— *p*-xilen + 2 (4-MePy);
— 2 (4-MePy);
— 2 (SCN);

și vîrful exoterm brusc de oxidare a metalului. Intervalele de temperatură arătate de curbele termodiferențiale corespund întrutotul intervalelor date de curbele termogravimetrice pentru fiecare proces de disociere în parte și verifică concluziile referitoare la disocierea în trepte a compușilor clatrați și a combinațiilor coordinative suport.

Studiul descompunerii la încălzire a clatraților, în scopul stabilirii echilibrelor de disociere, a fost aplicat pentru prima oară de R u s h d y și colaboratorii [8], care, folosind o metodă manometrică, au stabilit teoria eliminării în trepte a moleculelor închise de hidrocarbură aromatică și a liganzilor piridinici.

Ulterior au fost publicate rezultatele studiului termoanalitic efectuat de C a s e l a t t o și C a s u [14], pentru a căror interpretare autorii au presupus posibilitatea disocierii în trepte: hidrocarbură aromatică, γ-picolină (1), γ-picolină (2), γ-picolină (3) și γ-picolină (4), în domenii de disociere care corespund foarte bine cu datele prezentate în această lucrare. Acest mecanism de disociere este în concordanță cu un model structural propus anterior, fără nici o dovadă experimentală, de R a d z i t s k y și H a n o t i e r [15], care au presupus identitatea modului de legare a liganzilor tiocianat la atomii metalici, moleculele de hidrocarbură aromatică fiind dispuse între straturi de combinație coordinativă suport (structură de tip „sandwich"), așa cum este sugerat de aranja-

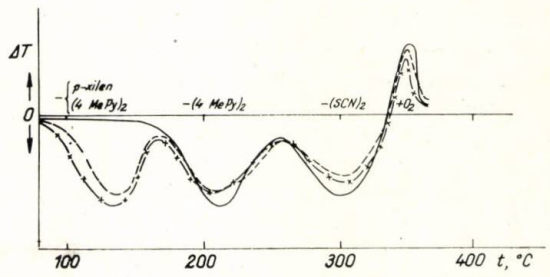


Fig. 3. Curbele de analiză termică diferențială a combinațiilor coordinative și a clatratului de nichel: *A* — $Ni(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2$; *B* — $Ni(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$; *C* — $Ni(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot$ p-xilen.

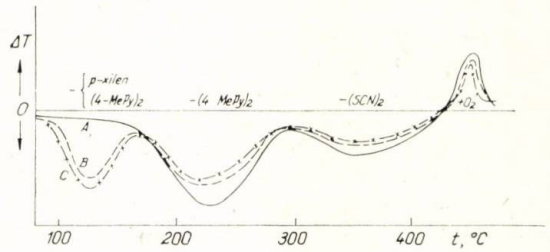
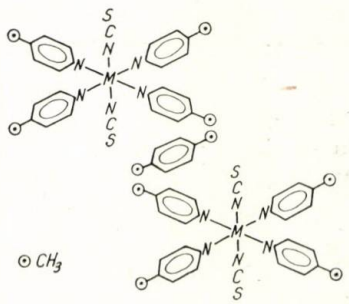


Fig. 4. Curbele de analiză termică diferențială a combinațiilor coordinative și a clatratului de cobalt: *A* — $Co(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2$; *B* — $Co(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$; *C* — $Co(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot$ p-xilen.


S
C
N
M
N
N
N

Datele obținute în studiul termoanalitic al clatraților și al combinațiilor coordinative suport prin metode termogravimetrice și termodiferențiale sînt în concordanță cu datele obținute în studiul echilibrelor de disociere prin alte metode [8, 13] și confirmă modelul structural calitativ al clatraților de tipul $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot Ar$ propus anterior [8]: combinația coordinativă $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_2$, în prezența unui exces de ligand 4-metilpiridină, închide aceste molecule în celule de tip clatrat (C_1) și numai rețeaua combinației rezultate, $M(SCN)_2$ (4-MePy)$_4$, conține celulele (C_2) necesare închiderii moleculelor de hidrocarbură aromatică și formării compusului de tip clatrat $M(SCN)_2$ (4-MePy)$_4 \cdot Ar$. Modelul structural descris presupune un mod diferit de legare a celor patru molecule de ligand 4-metilpiridină la atomul metalic: două molecule sînt legate la atomul metalic, în timp ce celelalte două sînt închise în golurile (de tipul 1) ale rețelei cristaline, produc afînarea acesteia și determină, prin prezența lor, existența unor goluri (de tipul 2) în care pot fi închise, în anumite condiții, molecule de hidrocarbură aromatică cu caracteristici geometrice corespunzătoare.

Acest model structural este verificat și de observația că caracteristicile termodinamice ale primei trepte de disociere a compușilor clatrați $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot Ar$ sînt identice, independent de prezența hidrocarburii și de gradul de umplere, care duce și la concluzia că rețeaua clatratului $M(SCN)_2$ (4-MePy)$_4 \cdot Ar$ este identică cu cea a combinației coordinative suport $M(SCN)_2$ (4-MePy)$_4$, cu diferența că primul are celulele (C_1) și (C_2) ocupate (cu molecule de ligand 4-metilpiridină și, respectiv, cu molecule de hidrocarbură aromatică), în timp ce al doilea are ocupate numai celulele (C_1) și reprezintă rețeaua-suport. Modelul structural presupune:

— un grad de compactitate apropiat între rețelele cristaline ale compusului clatrat $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4 \cdot Ar$ și ale combinației coordinative suport $M(SCN)_2(4\text{-}MePy)_4$, sensibil diferit de gradul de compactare a rețelei cristaline a combinației tetracoordinate $M(SCN)_2$ (4-MePy)$_4$, a cărei rețea cristalină trebuie să fie mult mai compactă, din cauza absenței golurilor celulare (C_1) și (C_2), și

— ligandul tiocian să aibă un caracter ambidentat, în așa fel încît în rețeaua combinației coordinative $M(SCN)_2$ (4-MePy)$_4$ hexacoordinarea să fie satisfăcută (în cazul în care două dintre cele patru molecule de ligand 4-metilpiridină nu sînt legate la atomul metalic, ci sînt închise în rețea în celule de tip C_1), prin stabilirea de punți de legătură (legături M—SCN—M) între atomii de metal vecini în rețea.

Prima presupunere va fi demonstrată din datele cristalografice ale compușilor clatrați și ale combinațiilor coordinative suport obținute prin studiul difractometric al acestora, iar cea de-a doua va fi verificată printr-un studiu spectrofotometric în infraroșu. Rezultatele vor fi prezentate într-o publicație ulterioară.

Pe baza datelor de echilibre de disociere găsite în literatura de specialitate [4, 8, 15—19] pentru compuși de tip clatrat și combinații coordinative suport, precum și pe baza celor prezentate în această lucrare, autorii au căutat să întocmească o clasificare a combinațiilor coordinative care pot forma compuși de tip clatrat prin închiderea unor hidrocarburi aromatice cu caracteristici geometrice corespunzătoare. Drept bază a acestei clasificări s-au luat caracteristicile rețelei-suport în echilibrele de disociere, deci variația sistemului clatrat — hidrocarbură aromatică.

Combinațiile coordinative suport care formează compuși de tip clatrat se pot clasifica în:

1. Combinații coordinative suport care formează o rețea capabilă de clatrare, independent de contactul cu hidrocarbura închisă. În această grupă intră $Ni(CN)_2 \cdot NH_3$ și $Ni(CN)_2 \cdot CH_3NH_2$. Studiile de echilibre de obținere — disociere [4, 6] au pus în evidență faptul că molecula închisă în rețea, de exemplu benzen, este eliminată fără să se producă vreo modificare a rețelei-suport. Echilibrul de disociere al clatraților este bivariant.

2. Combinații coordinative care formează o rețea-suport capabilă de a închide molecule de hidrocarbură aromatică, numai în cazul unei cifre de coordinație superioare. Din această categorie fac parte $M(SCN)_2$ (piridină substituită)$_4$ și $Ni(SCN)_2$ (alchilarilamină)$_4$. Studiile de echilibre de disociere [8, 13, 14, 16, 17], precum și datele termoanalitice prezentate în această lucrare au arătat că molecula închisă este eliminată o dată cu o parte din ligand, ceea ce corespunde cu o scădere a coordinării. Echilibrul de disociere al clatraților de acest tip este monovariant.

3. Combinații coordinative care formează o rețea-suport capabilă de a închide molecule de hidrocarbură aromatică numai în contact cu hidrocarbura închisă. În această grupă se încadrează complecșii de tipul $M(SCN)_6Hg_2$, în care M poate fi Co, Ni sau Cd. Studiile echilibrelor de formare — disociere ale clatraților acestora cu hidrocarburi aromatice, de exemplu cu benzen [18, 19], au stabilit că rețeaua combinației coordinative $M(SCN)_6Hg_2$ este stabilă numai în compusul clatrat $M(SCN)_6Hg_2 \cdot C_6H_6$, iar eliminarea benzenului este însoțită de descompunerea rețelei-suport în $M(SCN)_4Hg$ și $Hg(SCN)_2$. Echilibrul de disociere al clatraților de acest tip este monovariant.

Bibliografie

1. Powell, H. M. J. Chem. Soc., **1948**, p. 61.
2. Powell, H. M. Endeavour, **9**, 1950, p. 154.
3. Mandelcorn, L. "Nonstoichiometric Compounds", Academic Press, New York, 1964.
4. Săndulescu, D. Teză de dizertație, Inst. Petrol, Gaze și Geologie București, 1968.
5. Mandelcorn, L. Chem. Rev., **59**, 1959, p. 827.
6. Hagan, M. M. "Clathrate Inclusion Compounds", Reinhold Publ., New York, 1962.
7. Montel, G. Bull. Soc. chim. France, **1955**, p. 1 013.
8. Rushdy, M. Săndulescu, D., Popescu, M. și Vîntu, V. Rev. Chim. Acad. R.P.R., **7**, 1962, p. 1 227.
9. Schaeffer, W. D., Dorsey, W. S., Skinner, D. A. și Christian, C. G. J. Amer Chem. Soc., **79**, 1957, p. 5870.
10. Charlot, G. și Bézier, D. „Methodes modernes d'analyse quantitative. Minérale.", Masson Editeurs, Paris, 1949, p. 402.
11. Friedrich, A. „La pratique de la microanalyse organique quantitative.", Dunod, Paris, 1939, p. 112.
12. Zaharia, M. și Săndulescu, D. Marinescu, O. Rev. Chimie (București), **20**, nr. 7, 1969, p. 433.
13. Rushdy, M. Teză de dizertație, Inst. Petrol, Gaze și Geologie, București, 1964.
14. Caselatto, F. și Casu, B. Riv. Combust., **23**, 1969, p. 551.
15. de Radzitsky, P. și Hanotier, J. World Petroleum Congress, 1964, Sec. IV, p. 55.
16. Vîntu, V. și Săndulescu, D. Anal. Rom. Sov., Chimie, **1960**, p. 99.
17. de Radzitsky, P. și J. Hanotier, J. Ind. Eng. Chem., Proc. Design. Develop., **1**, 1962, p. 10.
18. Baur, E. și Schwarzenbach, G. Helv. Chim. Acta, **43**, 1960, p. 842.
19. Baur, R, și Schellenberg, M. și Schwarzenbach, G. Helv, Chim. Acta, **45**, 1966, p. 775.

I. A. Atanasiu şi M. Neaţă-Bălescu

REACŢII REDOX PE GRAFIT.

II. Potenţiale mixte şi reversibile pentru cîteva sisteme redox

Dacă la introducerea unui electrod într-o soluţie există posibilitatea desfăşurării, la interfaţa sa cu soluţia, a mai multor procese cărora le corespund curenţi de schimb de valori comparabile, atunci pe electrod se va măsura un potenţial care nu va corespunde niciunuia dintre procese. Acest potenţial poartă numele de potenţial mixt sau staţionar, iar electrodul se numeşte „poli-electrod" sau „mixt-electrod". De remarcat faptul că în aceste condiţii (de echilibru) suma curenţilor reacţiilor catodice şi anodice, pentru toate procesele posibile, să aibă loc la electrod, este egală cu zero $\left(\sum_{i=1}^{x} i_i = 0\right)$.

Dacă unul dintre procesele posibile are curentul de schimb sensibil mai mare decît a celorlalte, atunci pe electrod se va măsura potenţialul reversibil al acestui sistem (potenţialul Nernst).

Vetter [1] a arătat că potenţialele mixte, ca de altfel şi curbele curent-potenţial, depind mult de caracteristicile suprafeţei electrodului (natură, starea suprafeţei), pe cînd potenţialele Nernst sînt independente de proprietăţile de suprafaţă.

Wagner şi Traud [2] au fost primii care au folosit metoda grafică de determinare a potenţialelor mixte, prin compunerea curbelor parţiale curent-potenţial.

David Gray a prezentat o tratare matematică a potenţialelor mixte [3], pornind de la studiul cinetic al proceselor parţiale care concură la definirea acestora. Astfel, pentru x procese parţiale care pot avea loc simultan la interfaţa electrod-soluţie:

$$\begin{aligned} Ox_1 + z_1 e &= R_1 \\ &\cdot \\ &\cdot \\ Ox_i + z_i e &= R_i \\ &\cdot \\ &\cdot \\ Ox_x + z_x e &= R_x \end{aligned} \qquad (1)$$

expresia potenţialului mixt, în cazul complex, cînd procesele parţiale posibile sînt controlate atît de transfer de sarcină, cît şi de difuziune, este următoarea:

$$E_m = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\sum_{i=1}^{x} \left(1 - \frac{i_i}{i_{c,i}^d}\right) \cdot a_{Ox_i} \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E_i^0\right)}{\sum_{i=1}^{x} \left(1 - \frac{i_i}{i_{a,i}^d}\right) \cdot a_{R_i} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)\, zF}{RT} E_i^0\right)} \qquad (2)$$

în care:

i_i este curentul global pentru procesul i;

i_i^d — curentul-limită de difuziune (catodic sau anodic) pentru procesul i;

a_{Ox_i}, a_{R_i} — activităţile speciilor oxidate şi reduse pentru sistemul i;

E_m — potenţialul mixt;

E_i^0 — potenţialul Nernst standard pentru procesul i.

La deducerea acestor ecuaţii s-au făcut următoarele simplificări:

$$\text{şi} \quad \begin{aligned} z_1 = z_2 = \ldots = z_i + \ldots = z_x = z \\ \alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_i + \ldots = \alpha_x = \alpha \end{aligned} \qquad (3)$$

unde:

z_i este numărul de electroni transferaţi în procesele parţiale;

α_i — coeficienţii de transfer pentru procesele parţiale.

Dacă unul dintre procesele parţiale predomină cinetic toate celelalte procese, ecuaţia (2) devine:

$$E_m = E_i^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox_i}}{a_{R_i}} \qquad (4)$$

care este ecuaţia Nernst pentru procesul dominant şi electrodul va fi deci electrod reversibil pentru acest sistem.

Lucrarea de faţă îşi propune studierea cîtorva sisteme redox pe electrod de grafit spectral, folosind pentru determinarea potenţialelor mixte, măsurarea acestora în condiţii de echilibru.

Studiul acelorași sisteme cu ajutorul curbelor de polarizare va constitui obiectul unei alte lucrări.

La studierea sistemelor redox se folosesc, de regulă, electrozi inerţi faţă de mediul studiat, pentru a evita apariţia unor procese secundare legate de dizolvarea electrozilor. Metalul cel mai des folosit în acest scop este platina, ca fiind foarte stabilă în cele mai diverse medii. În scopul arătat au mai fost folosite şi alte metale inerte pentru mediul studiat, ca: Ni [5—6], Fe, Ti, ferocrom [6—7], Rh [8], Ge [9] etc.

Grafitul este, de asemenea, stabil atît în mediu acid, cît şi în cel alcalin şi poate fi, deci, folosit ca electrod redox [10—12]. Pe suprafaţa sa se pot adsorbi însă, gaze (oxigen, hidrogen) care pot participa la formarea stratului dublu, o dată cu sistemul studiat, şi pot influenţa astfel, valoarea potenţialului stabilit pe electrod. Cantitatea de gaze adsorbite este în funcţie de structura suprafeţei electrodului; faţă de cărbune, grafitul prezintă o structură mai ordonată,

cu un număr mai mic de atomi de carbon marginali și, deci, adsorbția pe acesta este mai mică [13—16]. Date privind starea suprafeței electrodului de grafit (acoperirea sa cu oxigen) într-un interval larg de *p*H și potențiale au fost obținute de K r i ș t a l i c și colaboratorii [17], prin metoda curbelor de încărcare catodice. Aceeași problemă a fost studiată și de către L. R é d e y și N. L o h o n y a i [18].

În lucrarea de față s-au folosit, pentru studiul cîtorva sisteme redox (Fe^{3+}/Fe^{2+}, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ și AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}), electrozi de grafit spectral și platină pe un interval larg de *p*H și concentrații variate ale speciilor oxidate și reduse în soluții nedezaerate.

Metoda de lucru

Cercetările s-au efectuat pe electrod din grafit spectral cu suprafața de 0,6 cm^2. Acesta a fost constituit dintr-o tijă cilindrică fixată într-un suport de teflon, contactul electric la grafit realizîndu-se cu ajutorul unui fir de platină, înșurubat în electrod.

Electrozii au fost pretratați prin fierbere în HCl concentrat, pînă la completa decolorare a acestuia, și apoi în apă bidistilată, pînă la dispariția ionului Cl^- [19].

Potențialele de electrod s-au măsurat prin metoda comparației față de electrodul de calomel saturat. Măsurarea tensiunii electromotoare între electrodul de studiat și cel de referință s-a efectuat cu ajutorul unui compensator de precizie Feussner (R.D.G.). Sifonul electrolitic care a legat electrodul de lucru de cel de referință a fost fixat într-un capac de plexi, împreună cu electrodul de studiat. Aceasta a permis menținerea constantă a distanței între electrod și capilara Luggin și, deci, evitarea introducerii unei erori suplimentare legate de căderea de tensiune în această regiune (distanța între suprafața electrodului și capilară a fost de circa 0,5 mm).

Cercetările au fost efectuate într-o celulă de sticlă, la temperatura camerei.

Paralel cu măsurătorile pe grafit, s-au efectuat și măsurători pe electrod de Pt, pretratat în același mod.

Toate soluțiile folosite pentru studiu au fost preparate cu apă bidistilată, iar substanțele au fost chimic pure.

Variația *p*H-ului soluțiilor s-a realizat prin titrare cu NaOH 1 N sau H_2SO_4 1 N, iar măsurarea sa a fost efectuată cu ajutorul unui *p*H-metru MV 11 (R.D.G.).

Date experimentale

Pentru studiul potențialelor redox pe electrod din grafit spectral s-au ales următoarele sisteme: Fe^{3+}/Fe^{2+}, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ și AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}, într-o gamă largă de concentrații și *p*H-uri, conform tabelei 1.

Tabela 1

Sistemul	Domeniul de concentrații, M	Domeniul de *p*H
AsO_4^{3-}/AsO^{3-}	10^{-4}—10^{-1}	2—12,5
Fe^{3+}/Fe^{2+}	10^{-4}—10^{-1}	0,5—6,0
$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	10^{-4}—10^{-1}	5,5—14,0

Sistemul AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}

Pentru acest sistem, echilibrul care se poate realiza între specia oxidată și cea redusă este în funcție de domeniul de *p*H [20].

Astfel, pentru *p*H > 5 este valabil echilibrul:

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2\,e \rightleftarrows AsO_3^{3-} + H_2O \qquad (5)$$

iar pentru *p*H < 5:

$$AsO_4^{3-} + 2\,H_2O + 2\,e \rightleftarrows AsO_2^- + 4\,OH^- \qquad (6)$$

sau:

$$AsO_4^{3-} + 2\,H^+ + 2\,e \rightleftarrows AsO_2^- + 2\,OH^- \qquad (7)$$

Corespunzător acestor echilibre, rezultă următoarele ecuații valabile pentru potențialele redox ale cuplului arseniat/arsenit:
pentru *p*H > 5:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[AsO_4^{3-}]\cdot[H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]\cdot[H_2O]} \qquad (8)$$

sau:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]} - \frac{2{,}3\,RT}{F} pH \qquad (9)$$

Analog, pentru *p*H < 5, se poate scrie:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{AsO_4^{3-}]}{[AsO_2^-]} - 2\cdot \frac{2{,}3\,RT}{F} \cdot pH \qquad (10)$$

Înlocuind în ecuațiile (9) și (10) valorile numerice ale mărimilor cunoscute, se obține, pentru temperatura de 25°C:

$$\text{la } pH > 5\text{: } E = E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[As^{5+}]}{[As^{3+}]} - 0{,}059\,pH \qquad (11)$$

$$\text{la } pH < 5\text{: } E = E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[As^{5+}]}{[As^{3+}]} - 2\cdot 0{,}059\,pH \qquad (12)$$

unde:

E este potențialul redox reversibil (Nernst);
E° — potențialul redox standard.

Dacă potențialele determinate experimental concordă cu ecuațiile scrise, înseamnă că pe electrodul respectiv echilibrul dominant este cel corespunzător sistemului arseniat/arsenit, deci acestui sistem îi corespunde curentul de schimb cel mai mare, comparativ cu alte procese posibile. Acest fapt se observă pe electrodul de Pt, pentru care potențialele determinate experimental concordă cu cele descrise de ecuațiile (11) și (12), deci pe acest electrod se pot măsura potențialele de echilibru pentru sistemul arseniat/arsenit.

Concordanța între potențialele reversibile ale sistemului arseniat/arsenit și cele măsurate pe electrodul de Pt este redată în figurile 1 și 2.

În figura 1, este redată dependența potențialului de electrod de *p*H-ul soluției: pentru *p*H < 5, panta dreptelor obținute este de 110—130 mV, iar pentru *p*H > 5, această pantă este de 55—65 mV, ceea ce arată concordanța potențialelor măsurate cu cele Nernst, pentru sistemul studiat.

În figura 2 se redă dependența potențialului de electrod față de raportul concentrațiilor speciilor oxidată și redusă. Panta acestor drepte, pentru tot domeniul de *p*H studiat, este de circa 30 mV, ceea ce arată, de asemenea, concordanța cu ecuația Nernst a potențialelor măsurate pe Pt.

Pe electrodul de grafit, însă, potențialele determinate experimental nu concordă cu cele descrise de ecuațiile (11) și (12).

Neconcordanța observată (fig. 1 și 2) se consideră că se datorește stării suprafeței acestui electrod, care are o capacitate ridicată de adsorbție pentru oxigen. În felul acesta potențialul stabilit pe acest electrod este diferit de cel corespunzător sistemului redox studiat, datorită participării la formarea stratului dublu electric și a oxigenului adsorbit. După cum se știe, adsorbția oxigenului este în funcție și de *p*H-ul soluției [17], ceea ce explică variația observată.

După cum se arată în [22], raportul As^{5+}/As^{3+} nu se modifică cu variația *p*H-ului soluției în intervalul 2—12, deci mărimea primilor doi termeni din ecuațiile (11) și (12) rămîne neschimbată, astfel că panta dreptei din figura 1 este determinată exclusiv de influența *p*H-ului asupra echilibrelor care se stabilesc la contactul electro-soluție.

Pe suprafața grafitului se consideră, de altfel, că se află o serie de grupe funcționale ca: OH^-, =CO, —COOH etc. [21], care pot, de asemenea, participa la formarea stratului dublu electric. Pe electrozii pe care i-am folosit, însă, fiind din grafit spectral (analiza spectrală a electrozilor a confirmat aceasta), grupele funcționale menționate nu au fost sesizate, astfel încît variația potențialului electrozilor cu *p*H-ul se consideră că se datorește exclusiv influenței acestui parametru asupra adsorbției oxigenului pe suprafața grafitului.

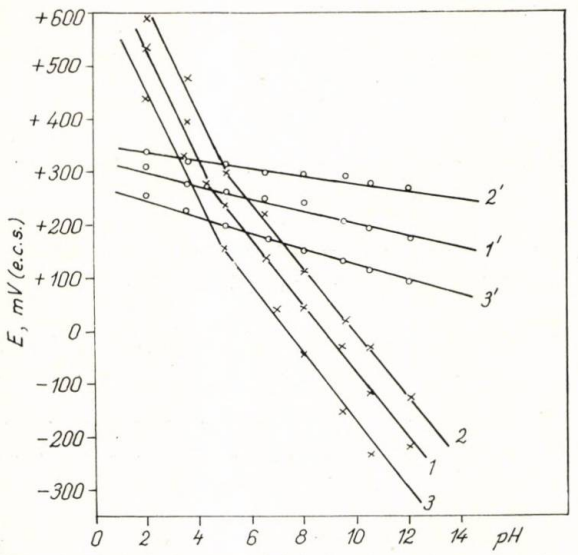


Fig. 1. Variația potențialului de electrod în funcție de *p*H-ul soluției pentru sistemul arsenit/arseniat, pe electrod de grafit spectral (o) și pe platină (x). Soluții:

1,1′ – 10^{-2} M AsO_4^{3-} + 10^{-2} M AsO_3^{3-};

2,2′ – 10^{-4} M AsO_4^{3-} + 10^{-2} M AsO_3^{3-};

3,3′ – 10^{-2} M AsO_4^{3-} + 10^{-4} M AsO_3^{3-};

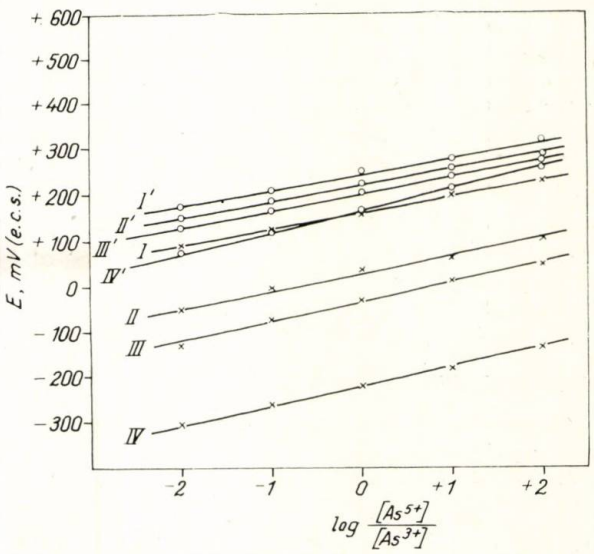


Fig. 2. Variația potențialului de electrod în funcție de raportul concentrațiilor formelor oxidată și redusă pentru sistemul arsenit/arseniat, pe electrod de grafit spectral (o) și platină (x), la diferite *p*H-uri:

I, I′ – 6; II, II′ – 8; III, III′ – 9; IV, IV′ – 12.

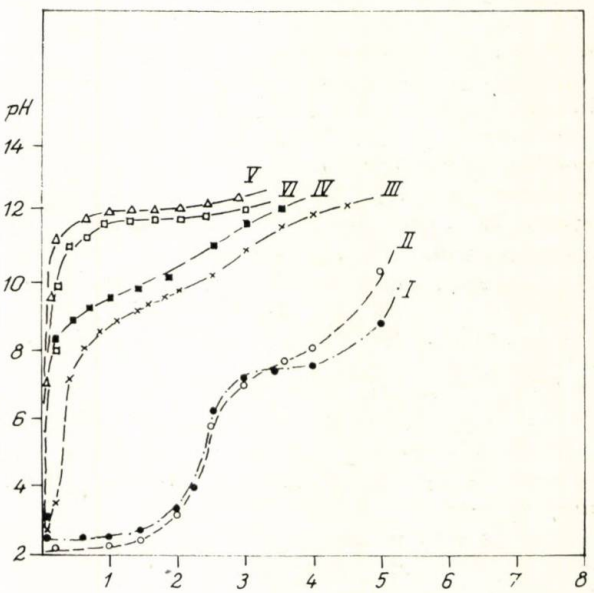


Fig. 3. Variația *p*H-ului soluțiilor de arsenit/arseniat în funcție de volumul de NaOH 1 N adăugat. Soluții:

I – 10^{-2} M AsO_4^{3-} + 10^{-2} M AsO_3^{3-} (o)

II – 10^{-2} M AsO_4^{3-} + 10^{-3} M AsO_3^{3-} (o)

III – 10^{-3} M AsO_4^{3-} + 10^{-2} M AsO_3^{3-} (x)

IV – 10^{-4} M AsO_4^{3-} + 10^{-2} M AsO_3^{3-} (□)

V – 10^{-5} M AsO_4^{3-} + 10^{-2} M AsO_3^{3-} (Δ)

VI – apă bidistilată. (□)

După cum s-a arătat, variația *p*H-ului soluțiilor studiate s-a efectuat prin adăugare de NaOH 1 N sau H_2SO_4 1 N, în funcție de domeniul de *p*H. Pentru sistemul arseniat/arsenit, variația *p*H-ului în domeniul de *p*H > 5 s-a realizat cu hidroxid de sodiu. În figura 3 se redă variația *p*H-ului soluțiilor studiate în funcție de cantitatea de hidroxid adăugată; se

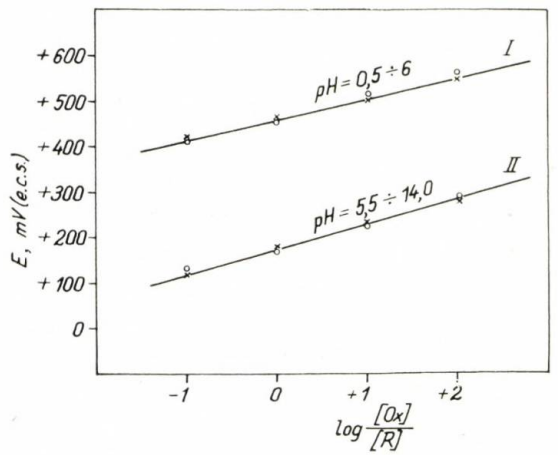


Fig. 4. Variația potențialului de electrod în funcție de raportul concentrațiilor formelor oxidată și redusă pentru sistemele Fe^{3+}/Fe^{2+} (I) și $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ (II) pe electrod de grafit spectral (o) și pe platină (x).

observă că pentru soluțiile care conțin cantități mari de arseniat, consumul de NaOH necesar aducerii soluției la o anumită valoare a *p*H-ului este mai mare decît în cazul soluțiilor care conțin arsenit în cantitate mai mare. Acest lucru se explică prin aceea că acidul arsenic este un acid tare în comparație cu acidul arsenios [20].

Sistemele Fe^{3+}/Fe^{2+} *și* $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$

Pentru sistemele fero/feric și ferocianură/fericianură se observă că atît pentru electrodul de grafit, cît și pentru cel de Pt, potențialele măsurate, în intervalele de *p*H indicate în tabela 1, corespund echilibrelor:

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad (13)$$

și:

$$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-} \qquad (14)$$

și concordă cu ecuația Nernst, ceea ce arată că, în aceste cazuri, ceea ce se măsoară la electrod sînt chiar potențialele de echilibru ale sistemelor respective.

Evident, și în aceste cazuri este posibil să se stabilească la electrod și alte echilibre decît cele descrise de ecuațiile (13) și (14), însă pentru acestea curenții de schimb sînt mult mai mici decît pentru sistemele studiate, deci procesele dominante sînt cele descrise de ecuațiile (13) și (14).

Concordanța între potențialele măsurate și potențialele Nernst este arătată și de panta dreptelor din figura 4, care redă dependența potențialelor de electrod de raportul concentrațiilor speciilor oxidată și redusă, atît pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+}, cît și pentru $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$. Panta acestor drepte este:

$$\frac{\Delta E}{\Delta \log \frac{a_{Ox}}{a_R}} = 55\text{—}65 \text{ mV},$$

în acord cu panta teoretică.

În intervalul de *p*H folosit, potențialele de electrod nu variază cu acesta, ceea ce arată, de asemenea concordanța între potențialele măsurate și potențialele Nernst pentru cele două sisteme folosite.

Pentru studiul influenței *p*H-ului asupra sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} s-a ales intervalul de *p*H = 0,5—6,0, deoarece la *p*H mai alcalin au loc precipitarea fierului și, deci, modificarea raportului de concentrații între speciile oxidată și redusă, căreia îi corespunde evident o variație a potențialului.

Pentru sistemul $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$, variația *p*H-ului s-a limitat la intervalul de *p*H = 5,5—14, deoarece la *p*H mai mic se observă o creștere însemnată a potențialului determinată de variația raportului concentrațiilor formei oxidate și reduse (creșterea acestui raport).

La raportul concentrațiilor formei oxidate și reduse constant, se observă că potențialul de electrod pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} și $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ nu variază cu *p*H-ul soluțiilor, în perfect acord cu ecuația Nernst, atît pe Pt, cît și pe grafit (fig. 4).

Concluzii

Studiul comparativ al celor trei sisteme pe electrozi de grafit spectral și pe platină arată că:

1. Potențialele care se stabilesc la introducerea electrodului de grafit în soluții care conțin sistemul AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} sînt potențiale mixte care corespund unor echilibre mixte legate atît de sistemul studiat, cît și de alte procese posibile (în special, de adsorbția oxigenului).

2. Pe electrodul de Pt introdus în soluții care conțin sistemul redox AsO_4^{3-}/AsO_3^{3+}, potențialele care se stabilesc sînt potențiale reversibile (Nernst) ale acestui sistem.

3. Pentru sistemele Fe^{3+}/Fe^{2+} și $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ potențialele care se măsoară, atît pe electrodul de grafit spectral, cît și pe cel de Pt, sînt potențiale redox reversibile, corespunzătoare ecuației Nernst.

Bibliografie

1. Vetter, K. "Elektrochemische Kinetic", Berlin 1961.
2. Wagner, C. și Traud, W. Z. Elektrochem., **44**, 1938, p. 391.
3. Gray, D. J. Electrochem. Soc., **4**, 1969, p. 116.
4. Delahay, P. și Berzins, I. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6 448.
5. Pozin, Y. M. J. pricl. him., **12**, 1962, p. 2 715.
6. Makrides, A. C. J. Electrochem. Soc., **4**, 1964, p. 390.
7. Makrides, A. C. J. Electrochem. Soc., **4**, 1964, p. 400.
8. Petri, O. A. Electrohimia, **6**, 1968, p. 656.
9. Plescov, Yu. V. J. Fiz. Him., **35**, 1961, p. 2 540.
10. Lerner, H. și Anstin, L. G. J. Electrochem. Soc., **6**, 1965, p. 636.
11. Geisler, W. și Landsberg, R. Z. Chem., **1**, 1961, p. 308.
12. Sorohod, G. A. și Necrasevici, L. E. Him. prom., **7**, 1959. p. 639.
13. Frumkin, A. N., Ponomorenko, E. A. și Burnstein, R. H. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **149**, 1963, p. 1 123.
14. Strajesko, D. N. și Matkovici, E. S. Electrochimia, **1**, 1965, p. 294.
15. Ksenje , O. S. și Criacovscaia, V. M. J. prikl. him., **35**, 1962, p. 1 786.
16. Buidler, H., Köhling, A. Richter, K. și Sandstede, G. Electrochim. Acta, **9**, 1964, p. 255.
17. Ngo Day Viet, Kokonlova, D. V. și Kristalic, L. I. Electrohimia, **2**, 1972, p. 225.
18. Rédey, L. și Lohonyai, N. Internat. Sympos. Brennstoffelemente, Berlin, 1968.
19. Atanasiu, L. A. și Bălescu-Neață, M. Rev. Chimie, **3**, 1972, p. 234.
20. Neniţescu, C. D. Chimie generală,
21. Donnet, J. B. Henrich, G. Bull. soc. Chim. 1960, p. 1 609.
22. Sulghin, L. P. și Kuzmin, Y. A. Electrohimia, **1**, 1969, p. 83.

✧ ✧ ✧ ✧

V. V. Jinescu

Efectul elasticității fluidului vîscoelastoplastic asupra comportării sale la solicitarea de forfecare

Substanțele care, în cursul participării la procesele de transfer de căldură sau de masă, se află în stare fluidă se pot comporta din punct de vedere reologic ca niște corpuri vîscoase (newtoniene sau nenewtoniene) vîscoplastice, vîscoelastice sau vîscoelastoplastice. Fiecare asemenea clasă de corpuri este descrisă cu ajutorul unei ecuații tipice. Utilitatea unor asemenea ecuații nu este afectată atît timp cît substanța considerată nu își schimbă starea reologică în cursul procesului. Dacă o asemenea schimbare are loc, atunci calculul procesului se va efectua pe porțiuni, corespunzător stărilor reologice succesive. Într-un asemenea caz, calculele inginerești devin deosebit de laborioase.

Lucrurile se complică și mai mult atunci cînd corpul, la începutul procesului, se află în stare solidă (granulară sau pulverulentă), urmînd ca pe parcurs să-și schimbe starea, trecînd în fluid vîscos, vîscoelastic, vîscoplastic sau vîscoelastoplastic.

Micșorarea numărului de relații similare necesare (corespunzător diferitelor comportări reologice), și prin aceasta simplificarea calculelor de proiectare, se poate realiza dacă se va scrie o singură ecuație de stare reologică, care să cuprindă proprietățile de viscozitate, de elasticitate și de plasticitate ale corpului fluid. Corespunzător acestei ecuații urmează să se deducă relații de calcul generalizate pentru toate operațiile unitare. Aceste relații vor circumscrie domeniul de valabilitate a relațiilor existente în prezent pentru fluidele newtoniene și nenewtoniene.

În această lucrare ne propunem să deducem o asemenea ecuație de stare reologică, cu ajutorul căreia să poată fi descrisă comportarea reologică generalizată a unui corp, care la începutul procesului este în stare granulară sau pulverulentă, urmînd să ajungă în final în stare de fluid vîscoelastoplastic.

La deducerea ecuației se va ține seamă de efectul pe care elasticitatea fluidului îl are asupra componentelor tensorului eforturilor unitare.

I. CORELAȚIA DINTRE PROPRIETĂȚILE UNITARE ALE CORPURILOR

Corpurile reale posedă în proporție diferită proprietățile de viscozitate, de elasticitate și de plasticitate. Dacă efectele proprietăților unitare de elasticitate și de plasticitate sînt neglijabile în comparație cu efectele proprietății de viscozitate, atunci corpul este considerat *vîscos*. Dacă, însă, efectul proprietății de plasticitate este neglijabil în comparație cu efectele determinate de proprietățile de viscozitate și de elasticitate (efectul vîscos fiind preponderent), atunci corpul poate fi considerat *vîscoelastic*. În același mod se pun problemele și pentru corpurile vîscoplastice și vîscoelastoplastice.

1. Corpuri vîscoelastice

La corpurile vîscoelastice proprietatea de elasticitate se manifestă prin apariția eforturilor unitare normale, în cazul solicitării de forfecare simplă (efectul de tensiune normală). În cazul *fluidelor vîscoelastice* se pun următoarele probleme:

— determinarea eforturilor unitare de forfecare τ și a celor normale σ, în funcție de starea de deformare a corpului;

— stabilirea faptului dacă eforturile unitare de forfecare și cele normale sînt caracteristici interdependente ale corpului vîscoelastic;

— dacă eforturile unitare normale și cele de forfecare sînt interdependente, care este relația care le leagă, astfel ca determinarea experimentală a unuia dintre ele să fie suficientă și pentru calculul celuilalt. O asemenea relație ar fi deosebit de utilă pentru calculul eforturilor unitare normale, întrucît, din punct de vedere experimental, determinarea acestora la fluidele vîscoelastice este mult mai complicată decît determinarea eforturilor unitare de forfecare.

Fluidele vîscoelastice se comportă, în general, vîscos nenewtonian, astfel încît se pune întrebarea dacă abaterea de la comportarea newtoniană nu este cumva determinată de însușirea de elasticitate.

Solicitarea la forfecare simplă a unui element de volum (fig. 1) al unui fluid vîscoelastic determină întinderea pe direcția x_1, ($\sigma_1 > 0$), și compresiunea pe direcțiile x_2 și x_3 (σ_2, $\sigma_3 < 0$). Dacă se ține seamă

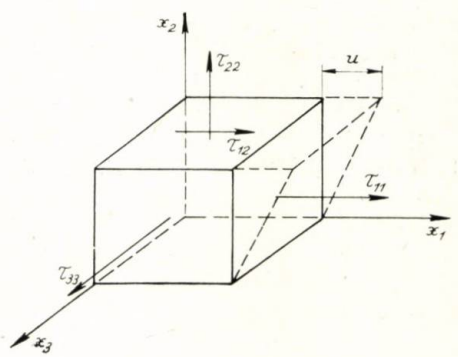


Fig. 1. Element de volum solicitat la forfecare simplă.

că elasticitatea este una dintre proprietățile fluidului viscoelastic, dar că manifestarea acesteia depinde de modul în care are loc solicitarea, în cazul forfecării simple se poate aplica ecuația lui Trouton [1]:

$$\tau_{11} = \mu_l \cdot \dot{\varepsilon} \tag{1}$$

Proprietatea de viscozitate impune, pe de altă parte, un efort unitar de forfecare dat de relația lui Newton:

$$\tau_{12} = \mu \cdot \dot{\gamma} \tag{2}$$

astfel că din relațiile (1) și (2) se obține dependența principială:

$$\tau_{11} = N_T \cdot \tau_{12} \cdot \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\gamma}} = N_T \cdot \tau_{12} \cdot \frac{\varepsilon}{\gamma} \tag{3}$$

care în cazul deformațiilor mici devine (fig. 1):

$$\tau_{11} = N_T \cdot \tau_{12} \cdot \frac{(\partial u/\partial x_1)}{(\partial u/\partial x_2)} \tag{3-a}$$

unde $\frac{\partial u}{\partial x_1}$ depinde de timpul de relaxare a fluidului vîscoelastic, iar:

$$N_T = \frac{\mu_l}{\mu} \tag{4}$$

este numărul lui Trouton.
Relația (3) se mai poate scrie sub forma:

$$\tau_{11} = N_T \cdot \tau_{12} \cdot \frac{\varepsilon}{\gamma} = N_T \cdot \tau_{12} \cdot \frac{\tau_{11}/E}{\tau_{12}/G} = N_T \cdot \frac{G}{E} \cdot \tau_{11}$$

de unde rezultă:

$$N_T = \frac{E}{G} = 2\,(1 + \nu) \tag{4-a}$$

în care ν este coeficientul contracției transversale.

În domeniul curgerii newtoniene, care la corpurile vîscoelastice corespunde lui $\dot{\gamma} \to 0$, $N_T = 3$ [1], ceea ce corespunde lui $\nu = 0{,}5$. În domeniul curgerii nenewtoniene, abaterea de la comportarea newtoniană este determinată de manifestarea proprietății de elasticitate [2]. Energia disipată în fluidul supus la forfecare se consumă sub formă de energie de variație a formei (datorită lui $\tau^{(N)}$) și de energie pentru generarea eforturilor unitare normale (determinată de $\tau_n^{(e)}$). Efortul unitar total de forfecare, aplicat corpului vîscoelastic, τ este dat de suma (fig. 2):

$$\tau = \tau^{(N)} + \tau_n^{(e)} \tag{5}$$

Aceasta corespunde cu ideea de separare a energiei totale aplicate, în energie de variație a formei (determinată de $\tau^{(N)}$) și în energie de variație a volumului (determinat de eforturile unitare normale și deci de $\tau^{(e)}$).

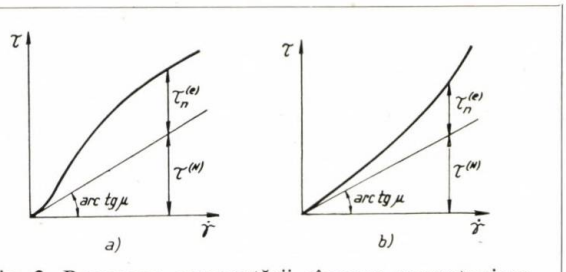


Fig. 2. Reograma comportării vîscoase nenewtoniene de corp pseudoplastic (*a*) și de corp dilatant (*b*).

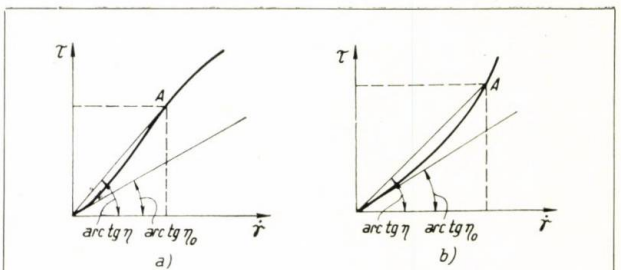


Fig. 3. Determinarea viscozității cu ajutorul reogramei pentru fluidul vîscos nenewtonian pseudoplastic (*a*) sau dilatant (*b*).

Din relația (3) rezultă efortul unitar de forfecare suplimentar:

$$\tau_n^{(e)} = \frac{\tau_{11}}{N_T} \cdot \frac{\gamma}{\varepsilon} \tag{6}$$

iar din relația (5):

$$\tau = \tau^{(N)} \cdot (1 + C^{(e)}) \tag{7}$$

în care:

$$C^{(e)} = \frac{\tau_n^{(e)}}{\tau^{(N)}} = \frac{f(\sigma)}{\tau^{(N)}} \tag{8}$$

Pentru un corp vîscos $C^{(e)} = 0$, iar pentru un corp elastic $C^{(e)} \to \infty$.

Dacă se descrie comportarea vîscoasă nenewtoniană cu relația Ostwald — de Waele:

$$\tau = m \cdot \dot{\gamma}^n \tag{9}$$

atunci relația (5) se mai poate scrie sub forma:

$$m\dot{\gamma}^n = \mu \cdot \dot{\gamma} + \tau_n^{(e)} \tag{10}$$

de unde:

$$\tau_n^{(e)} = (\eta_a - \eta_0) \cdot \dot{\gamma} \tag{11}$$

în care:

$\eta_a = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$ este viscozitatea aparentă (fig. 3), iar $\eta_0 = \mu = \lim_{\dot{\gamma} \to 0} \eta_a$.

Efortul unitar $\tau_n^{(e)}$ poate fi determinat cu ușurință din relația (11), în care η_a și η_0 se stabilesc pe baza reogramei (fig. 3). Întrucît reograma este mai ușor de determinat experimental decît eforturile unitare normale [3], este evident că stabilirea și a dependenței τ_{11} (τ_{12}) va permite calculul eforturilor normale cu ajutorul reogramei.

Din ecuațiile (6) și (11) se obține efortul unitar normal:

$$\tau_{11} = N_T \cdot \frac{\varepsilon}{\gamma} \cdot (\eta_a - \eta_0) \cdot \dot{\gamma} \tag{3-b}$$

din care rezultă că pentru fluidele vîscoase newtoniene, cînd $\eta_a = \eta_0$; $\Rightarrow \tau_{11} = 0$.
Relația (3-*b*) se mai poate scrie sub forma (3-*c*):

$$\tau_{11} = N_T \cdot (\eta_a - \eta_0) \cdot \dot{\varepsilon} \tag{3-c}$$

de unde rezultă că cu cît abaterea de la comportarea vîscoasă newtoniană este mai puternică, cu atît η_a este mai mare decît η_∞, iar τ_{11} crește. Comportările vîscoasă nenewtoniană și elastică sînt corelate și variază în același sens.

O dată cunoscut τ_{11}, celelalte două eforturi unitare normale vor putea fi deduse din relațiile pentru prima și, respectiv, a doua diferență a eforturilor unitare normale [1, 4]:

$$\begin{aligned} \tau_{11} - \tau_{33} &= \sigma_1 \\ \tau_{22} - \tau_{33} &= \sigma_2 \end{aligned} \tag{12}$$

Din determinările experimentale efectuate pe un număr de fluide vîscoelastice [5] a rezultat că în general [1]:

$$\sigma_1 = k_M \cdot (\tau_{12} - \tau^*) \cdot \varepsilon \tag{13}$$

unde:

τ^* este constantă caracteristică fluidului;
k_M — constanta a cărei valoare scade cu mărirea greutății moleculare;
ε — deformația elastică.

În cazul $\tau^* = 0$, din relațiile (12) și (13) se obține:

$$\tau_{11} = \tau_{33} + k_M \cdot \tau_{12} \cdot \varepsilon$$

care, înlocuit în relația (3), permite stabilirea expresiei:

$$N_T = \frac{\tau_{33}}{\tau_{12}} \cdot \frac{\gamma}{\varepsilon} + k_M \cdot \tau_{12} \cdot \gamma \tag{14}$$

Întrucît $\tau_{12} = \eta_a \cdot \dot{\gamma}$ și $\gamma \sim \dot{\gamma}$ este evident că:

$$N_T \sim \eta_a \cdot \dot{\gamma}^2 \tag{15}$$

ceea ce explică următoarea constatare experimentală: la reopante mari, N_T nu este constant, ajungîndu-se în unele cazuri la valori ale lui N_T de ordinul zecilor [6] sau sutelor [1]. La soluții cu viscozitate mare s-a ajuns chiar la valori ale lui N_T de ordinul miilor [7].

În concluzie, prin punerea în evidență a efectului componentei elastice asupra comportării la forfecare, va fi posibil [în urma stabilirii unor expresii adecvate de dependență $\tau_n^{(e)}(\tau_{11})$] să se exprime N_T ca o constantă independentă de starea de solicitare.

2. Corpuri vîscoplastice

Fluidele vîscoplastice ideale sînt corpuri Bingham (fig. 4a), a căror comportare se descrie cu relația:

$$\tau = \tau_y^{(B)} \operatorname{sign} \dot{\gamma} + \tau^{(N)} \tag{16}$$

în care $\tau^{(N)}$ rezultă din relația (2), iar $\tau = \eta_p \cdot \dot{\gamma}$, astfel încît:

$$\eta_p = \mu + \frac{\tau_y^{(B)} \cdot \operatorname{sign} \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} \tag{17}$$

În acest caz $\tau_n^{(e)} = 0$ (fig. 4-*a*).

3. Corpuri vîscoelastoplastice

Corpul vîscoelastic caracterizat și prin prag de curgere este vîscoelastoplastic. Reograma fluidelor vîscoelastoplastice reale se caracterizează prin două praguri de curgere:

$\tau_y^{(B)}$ este efort unitar de forfecare limită Bingham;

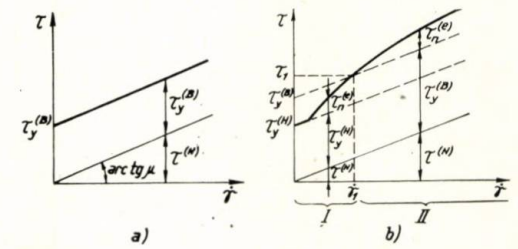


Fig. 4. Reograma unui fluid vîscoplastic (*a*) și a unui fluid vîscoelastoplastic (*b*).

$\tau_y^{(H)}$ — efort unitar de forfecare limită Houwink. Reograma (fig. 4-*b*) cuprinde două domenii, în care:

$$\left.\begin{aligned} \text{I.} &- \tau = \tau^{(N)} + \tau_y^{(H)} + \tau_n^{(e)} \\ \text{II.} &- \tau = \tau^{(N)} + \tau_y^{(B)} + \tau_n^{(e)} \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

În ambele domenii $\tau_n^{(e)}$ se datorește efectului proprietății de elasticitate asupra efortului unitar de forfecare.

Pentru fluidul (fig. 4-*b*), a cărui comportare în cazul forfecării simple este descrisă de ecuația H e r s c h e l-B u l k l e y [8—10]:

$$\tau = \tau_y \cdot \operatorname{sign} \dot{\gamma} + m \cdot \dot{\gamma}^n \tag{19}$$

sau:

$$\tau - \tau_y \cdot \operatorname{sign} \dot{\gamma} = \eta_a \cdot \dot{\gamma} \tag{20}$$

în care $\eta_a = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$, efortul unitar de forfecare suplimentar necesar generării eforturilor unitare normale se obține din ecuațiile (18), (20) și (2), sub forma:

$$\tau_n^{(e)} = (\eta_a - \eta_0) \cdot \dot{\gamma}, \tag{21}$$

care este identică cu ecuația (11) pentru corpul vîscoelastic. Relația (21) se aplică separat pe cele două domenii, η_a calculîndu-se din relația (20), în care $\tau_y = \tau_y^{(H)}$ pentru domeniul (I) și $\tau_y = \tau_y^{(b)}$ pentru domeniul (II).

Ecuația (19) descrie, deci, comportarea unui fluid vîscoelastoplastic.

II. ECUAȚIE DE STARE REOLOGICĂ PENTRU UN FLUID VÎSCOELASTOPLASTIC

Dezvoltarea teoriei pe baza căreia urmează să se stabilească ecuația de stare reologică a fluidului vîscoelastoplastic se poate face pe două căi:

1) considerînd comportarea vîscoasă nenewtoniană independentă de proprietatea de elasticitate, sau

2) considerînd că proprietatea de elasticitate a fluidului este aceea care determină comportarea vîscoasă nenewtoniană.

Prima cale de rezolvare a problemei a fost utilizată la deducerea unei ecuații de stare reologică generalizată într-o lucrare anterioară [11]. În cele ce urmează va fi utilizată cea de-a doua cale. În acest scop efortul unitar de forfecare și apoi tensorul acestuia vor fi deduse pe calea modelării mecanice. Prin utilizarea a două modele, unul plan și altul spațial, urmează apoi să fie determinat $\tau_n^{(e)}$.

1. Ecuația modelului reologic plan

În sensul celor expuse anterior, rezultă că fluidul vîscoplastic cu comportarea nenewtoniană a componentei vîscoase este de fapt un fluid vîscoelastoplastic. Pentru deducerea ecuației de stare reologică a unui asemenea fluid se utilizează modelul mecanic (fig. 5) format prin legarea în paralel a unui corp vîscos nenewtonian — caracterizat prin două constante de material C_1 și C_2 — și a unui corp plastic neecruisabil — caracterizat de constanta τ_y.

1.1. *Cazul forfecării simple*

Comportarea modelului de corp plastic este descrisă de relația:

$$\tau^{(p)} = \tau_y \cdot H(\tau - \tau_y) \tag{22}$$

unde:

$$H(\tau - \tau_y) = \begin{cases} 0, \text{ pentru } \tau - \tau_y < 0 \\ 1, \text{ pentru } \tau - \tau_y \geqslant 0 \end{cases}$$

Comportarea modelului de corp vîscos nenewtonian este dată fie de ecuația Ostwald — de Waele (9), cînd $C_1 = m$ și $C_2 = \nu$ (fig. 5), fie de ecuația Prandtl-Eyring:

$$\dot{\gamma} = C \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{\tau^{(v)}}{A}\right) \tag{23}$$

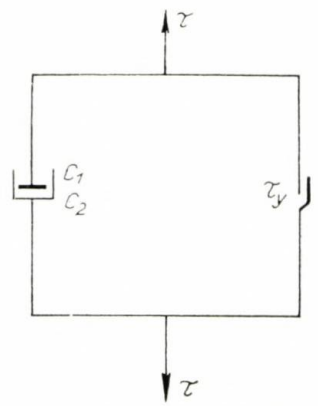
în care $C_1 = A$ și $C_2 = C$.
Comportarea modelului de corp vîscoplastic, din figura 5, la solicitarea cu un efort unitar de forfecare τ, se obține din ecuația:

$$\tau = \tau^{(vp)} = \tau^{(p)} + \tau^{(v)} \tag{24}$$

care, împreună cu ecuațiile (22) și (9), duc la următorul rezultat:

$$\tau = \tau_y \cdot \operatorname{sign}(\dot{\gamma}) + m \cdot \dot{\gamma}^n \tag{25}$$

Ecuația (25) stabilită pe calea modelării mecanice, este ecuația empirică Herschel — Bulkley [8—10] și reprezintă o generalizare a ecuației Bingham — Schwedoff (16).



Fgi. 5. Model mecanic bidimensional al unui corp vîscoplastic cu comportarea nenewtoniană a componentei vîscoase (corp vîscoelastoplastic), în cazul forfecării simple.

Din ecuațiile (22), (23) și (24) se obține în mod similar:

$$\tau = \tau_y \cdot \operatorname{sign}(\dot{\gamma}) + A \cdot \operatorname{Argsh}\left(\frac{\dot{\gamma}}{C}\right) \tag{26}$$

Ecuațiile (25) și (26) respectă principiile generale ale ecuațiilor constitutive; mărimile care intervin în aceste ecuații sînt mărimi obiective (nu depind de sistemul de referință). De asemenea, este respectat principiul corespondenței pe baza căruia relațiile matematice obținute în urma raționării pe un model mai evoluat circumscriu domeniul de valabilitate a relațiilor matematice derivate din studiul unui model mai rudimentar, elaborat pe baza unor experiențe efectuate într-o gamă mai restrînsă de condiții.

Spre a lărgi domeniul de comportări reologice acoperit de relațiile (25) și (26), se vor face unele considerații asupra mărimii τ_y. Se poate afirma că valoarea pragului de forfecare τ_y depinde de natura substanței, precum și de temperatură și de presiune. În cazul suspensiilor, valoarea lui τ_y crește cu mărimea concentrației fazei solide [12, 13]. La o temperatură dată, se propune pentru τ_y următoarea expresie:

$$\tau_y = \tau_0 + k \cdot \frac{I_1^{\tau}}{3} \tag{27}$$

în care $\tau_0 = \tau_0(\Phi, T)$ și $k = k(\Phi, T)$.
Din relațiile (25) și (27), prin particularizări, se obțin:

— ecuația Bingham — Schwedoff, pentru $n = 1$;
— ecuația Ostwald — de Waele, pentru $\tau_y = 0$;
— ecuația Newton, pentru $\tau_y = 0$ și $n = 1$;
— ecuația lui Coulomb pentru mediile coezive, cînd $m = 0$ și $\operatorname{sign}(\dot{\gamma}) = 1$;
— ecuația mediului necoeziv (ideal), cînd $m = 0$, $\operatorname{sign}(\dot{\gamma}) = 1$ și $\tau_0 = 0$.

Din relațiile (26) și (27), prin particularizări, se obțin, în mod similar:

— ecuația Prandtl — Eyring, cînd $\tau_y = 0$;
— ecuația lui Coulomb pentru mediile coezive, cînd $A = 0$, $\operatorname{sign}(\dot{\gamma}) = 1$;
— ecuația mediului necoeziv (ideal), cînd $A = 0$, $\operatorname{sign}(\dot{\gamma}) = 1$ și $\tau_0 = 0$.

În afara respectării principiilor generale ale ecuațiilor constitutive și a principiului corespondenței, ecuațiile anterioare respectă și criteriul adevărului, întrucît concluziile teoretice exprimate prin aceste ecuații sînt verificate și de unele date experimentale [14—16].

1.2. *Ecuație tensorială*

Pe baza ecuației scrisă sub formă „polinomială", a fluidului Reiner — Rivlin [17], se adoptă pentru fluidul vîscoplastic următoarea expresie tensorială:

$$\tau_{ij} = (-\pi + \alpha_0)\,\delta_{ij} + 2\,\eta_{vp} \cdot d_{ij} \tag{28}$$

care corespunde aproximației de ordinul I a ecuației Reiner — Rivlin și unde:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, \text{ pentru } i \neq j \\ 1, \text{ pentru } i = j \end{cases}$$

este tensorul unitate al lui Kronecker.
Considerentele care au stat la baza deducerii ecuației Reiner — Rivlin își păstrează valabilitatea și aici.

Ceea ce este nou în generalizarea acestei ecuații se referă la deducerea expresiilor coeficienților fenomenologici α_0 și η_{vp}, corespunzător proprietăților suspensiei. Tensorul eforturilor unitare se poate scrie sub forma următoarelor sume [18, 19]:

$$\tau_{ij} = -\pi \cdot \delta_{ij} + {}_D\tau_{ij} \tag{29}$$

$$\tau_{ij} = -\bar{p} \cdot \delta_{ij} + \bar{\tau}_{ij} \tag{30}$$

Din egalarea relațiilor (29) și (30) se obține:

$${}_D\tau_{ij} = -(\bar{p} - \pi) \cdot \delta_{ij} + \bar{\tau}_{ij} \tag{31}$$

care exprimă faptul că partea disipativă a tensorului eforturilor unitare este, în general, diferită de deviatorul tensorului eforturilor unitare. În cadrul aproximației de ordinul I a ecuației fluidului Reiner — Rivlin:

$$\alpha_0 = \lambda \cdot I_1^d. \tag{32}$$

Cu aceasta, partea disipativă a tensorului τ_{ij} (28), devine:

$${}_D\tau_{ij} = \lambda \cdot I_1^d \cdot \delta_{ij} + 2\,\eta_{vp} \cdot d_{ij} \tag{33}$$

În urma egalării expresiilor primului invariant al tensorului ${}_D\tau_{ij}$, obținute din relațiile (31) și (33), împreună cu condiția $\pi \approx \bar{p}$, rezultă:

$$\lambda = -\frac{2}{3}\eta_{vp}. \tag{34}$$

Deviatorul tensorului eforturilor unitare rezultă din ecuația (28)

$$\bar{\tau}_{ij} = 2 \cdot \eta_{vp} \cdot d_{ij}. \tag{35}$$

Deoarece fluidul ce se consideră nu este pur vîscos, presiunea este o variabilă dinamică. Pe baza acestei observații, ecuația tensorială se va scrie sub forma dată de relația (30). Pentru fluidul incompresibil $I_1^d = 0$, încît $\bar{p} = \pi = p$ și:

$${}_D\tau_{ij} = \bar{\tau}_{ij} \tag{36}$$

În cazul solicitării spațiale, prin analogie cu cazul forfecării simple, se poate scrie:

$$\bar{\tau}_{ij} = \bar{\tau}_{ij}^{(v)} + \bar{\tau}_{ij}^{(p)} \tag{37}$$

în care comportarea pur vîscoasă este dată de ecuația:

$$\bar{\tau}_{ij}^{(v)} = 2\,\eta \cdot \bar{d}_{ij}. \tag{38}$$

Viscozitatea de forfecare η este o funcție de primul, al doilea și al treilea invariant al tensorului gradienților vitezelor de deformare, iar în cazul suspensiilor η depinde și de concentrația fazei solide. La curgerea rectilinie și bidimensională $I_3^d = 0$; el poate fi neglijat în alte cazuri de curgere. Prin urmare, $\eta = \eta(I_1^d, I_2^d)$. Dacă se neglijează compresibilitatea fluidului viscoplastic, atunci $I_1^d = 0$ și $\eta = \eta(I_2^d)$.

În majoritatea modelelor reologice se consideră [17, 20] că η este o funcție numai de al doilea invariant al tensorului gradienților vitezelor de deformare. În cazul general al unei suspensii vîscoelastoplastice pentru componenta vîscoasă se poate scrie:

$$\eta = m \cdot [2 \cdot (d_{ij}\, d_{ij})]^{\frac{n-1}{2}} \cdot F(\Phi) \tag{39}$$

în care $F(\Phi)$ este o funcție de concentrația particulelor solide în suspensie; aceasta urmează să fie precizată ulterior. Comportarea de corp plastic neecruisabil, care intervine în relația (37) se redă prin următoarea ecuație:

$$\bar{d}_{ij} = 2 \cdot \lambda_1 \cdot \bar{\tau}_{ij}^{(p)} \tag{40}$$

care exprimă faptul că deformarea este proporțională cu tensorul eforturilor unitare.

În relația (40), λ_1 este o funcție de invarianți, care urmează să fie determinată.

A. *Exprimarea coeficientului fenomenologic η_{vp} în funcție de invarianții tensorului d_{ij}*

Din relațiile (37), (38) și (40) se obține:

$$\bar{\tau}_{ij} = \left(2\,\eta + \frac{1}{2\lambda_1}\right) \cdot \bar{d}_{ij} \tag{41}$$

În urma comparării relațiilor (35) și (41) rezultă:

$$\eta_{vp} = \eta + \frac{1}{4 \cdot \lambda_1}. \tag{42}$$

La deducerea expresiei necunoscutei suplimentare λ_1 se pleacă de la ipoteza că corpul plastic neecruisabil considerat satisface condiția de plasticitate a lui Misses:

$$\frac{1}{2}\left(\bar{\tau}_{ij}^{(p)}\, \bar{\tau}_{ij}^{(p)}\right) = \tau_y^2 \tag{43}$$

Din relația (22), ridicată la pătrat:

$$\left(\bar{\tau}_{ij}^{(p)}\, \bar{\tau}_{ij}^{(p)}\right) = \frac{1}{4 \cdot \lambda_1^2}\left(\bar{d}_{ij}\, \bar{d}_{ij}\right) \tag{44}$$

și din condiția de plasticitate (43) se obține:

$$\lambda_1 = \frac{\pm \sqrt{\frac{1}{2}\left(\bar{d}_{ij}\, \bar{d}_{ij}\right)}}{2 \cdot \tau_y} \tag{45}$$

Pentru a stabili semnul lui λ_1, se calculează energia disipată de corpul plastic:

$$W^{(p)} = \bar{\tau}_{ij}^{(p)} \bar{d}_{ij} = \bar{\tau}_{ij}^{(p)}\, \bar{\tau}_{ij}^{(p)} \cdot \lambda_1 = 2 \cdot \tau_y^2 \cdot \lambda_1.$$

Deoarece $W^{(p)} \geqslant 0$, rezultă că $\lambda_1 > 0$, încît relația (45) va lua întotdeauna semnul plus al radicalului. Din ecuațiile (39), (42) și (45) rezultă următoarea expresie pentru coeficientul fenomenologic din ecuația (35):

$$\eta_{vp} = m \cdot [2\,(d_{ij}\, d_{ij})]^{\frac{n-1}{2}} \cdot F(\Phi) + \frac{\tau_y}{\sqrt{2 \cdot (d_{ij}\, d_{ij})}} \tag{46}$$

B. *Dependența coeficientului fenomenologic η_{vp} și a efortului unitar limită τ_y de concentrația fazei solide a unei suspensii*

În urma comparării relațiilor teoretice care exprimă dependența viscozității relative a suspensiilor de concentrația fazei solide, cu determinările experimentale [15, 21—50] se conchide că, pentru suspensii de particule sferice, cea mai bună reprezentare o oferă ecuația lui E i l e r s (35). Pe baza acestei ecuații se deduce că:

$$F(\Phi) = \left[1 + \frac{2{,}5\,\Phi}{2\,(1 - \Phi/\Phi_{max})}\right]. \tag{47}$$

Ecuația lui Eilers descrie comportarea vîscoasă a suspensiilor pentru concentrații ale fazei solide cuprinse între 0 și Φmax %.

Pentru particule nesferice, se propune introducerea unui factor de formă, s, în ecuația (47), încît aceasta devine:

$$F(\Phi) = \left[1 + \frac{2{,}5 \cdot s \cdot \Phi}{2\,(1 - \Phi/\Phi_{max})}\right] \qquad (48)$$

în care factorul de forma $s = \frac{A_p}{A_s}$ reprezintă raportul dintre aria suprafeței particulei, A_p și aria suprafeței unei sfere, A_s, cu volumul egal cu acela al particulei. Cu cît abaterea de la forma sferică este mai mare, cu atît s este mai mare. În general, $s \geqslant 1$. $F[\Phi]$ este chiar viscozitatea relativă a suspensiei, expresie a raportului dintre viscozitatea suspensiei și viscozitatea fazei lichide.

În cazul unei suspensii vîscoplastice, constantele reologice m și n din ecuația (46) caracterizează faza lichidă a suspensiei.

Efortul unitar limită τ_y depinde de concentrație. Unele determinări experimentale arată că curba de dependență a lui τ_y de Φ are forma unei parabole [13]. Rămîne să fie determinate și pe cale teoretică relații adecvate pentru dependența lui τ_y de Φ:

C. *Ecuație tensorială pentru fluidul viscoplastic cu comportare vîscoasă nenewtoniană (vîscoelastoplastic)*

Din ecuațiile (27), (30), (46) și (48) rezultă ecuația tensorială pentru suspensiile viscoplastice incompresibile, cu comportare vîscoasă nenewtoniană:

$$\tau_{ij} = -\bar{p}\cdot\delta_{ij} + 2\left\{m\,[2\,(d_{ij}d_{ij})]^{\frac{n-1}{2}} \cdot \left[1 + \frac{2{,}5 \cdot s \cdot \Phi}{2\,(1-\Phi/\Phi_{max.})}\right]^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{\tau_0 + k \cdot \bar{p}}{\sqrt{2\,(d_{ij}\,d_{ij})}}\right\} d_{ij} \qquad (49)$$

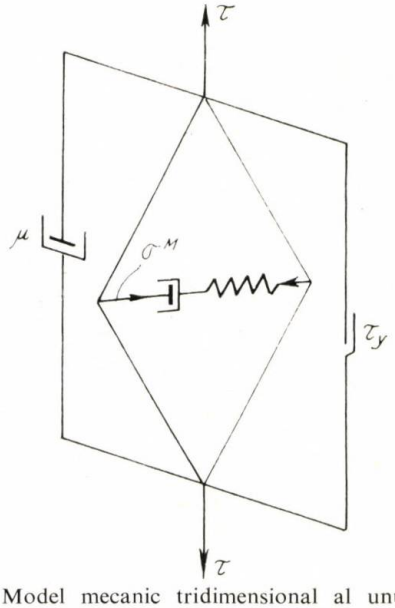


Fig. 6. Model mecanic tridimensional al unui corp vîscoelastoplastic, în cazul solicitării la forfecare simplă.

Ecuația tensorială (49) respectă principiile generale ale ecuațiilor constitutive; cuprinde numai mărimi obiective (tensorul eforturilor unitare și tensorul gradienților vitezelor de deformare) și posedă proprietatea de invarianță a răspunsului în cazul aceleiași solicitări.

Ecuația respectă, de asemenea, principiul corespondenței. Din ecuația (49) prin particularizări se obțin:

— ecuația fluidului vîscoplastic compresibil, cînd:

$$\Phi = 0 \text{ și } \bar{p} = \pi + \frac{2}{3}\eta \cdot I_1^d;$$

— ecuația fluidului vîscoplastic incompresibil cînd:

$$\Phi = 0 \text{ și } \bar{p} = p;$$

— ecuația fluidului newtonian compresibil, cînd:

$$\Phi = 0,\ \tau_Y = 0,\ m = \mu,\ n = 1 \text{ și } \bar{p} = \pi + \frac{2}{3}\eta \cdot I_1^d;$$

— ecuația fluidului newtonian incompresibil pentru $\Phi = 0$; $\tau_y = 0$, $m = \mu$, $I_1^d = 0$ și $\bar{p} = p$;

— ecuația empirică Herschel — Bulkley în cazul forfecării simple, cînd $d_{ij} = \frac{1}{2}\dot{\gamma}$ și $\Phi = 0$;

— ecuația Bingham — Schwedoff, pentru $\bar{d}_{ij} = \frac{1}{2}\dot{\gamma}$ $\Phi = 0$, $m = \mu$ și $n = 1$;

— ecuația fluidului newtonian în cazul forfecării simple, dacă $\bar{d}_{ij} = \frac{1}{2}\dot{\gamma}$; $\Phi = 0$, $m = \mu$, $n = 1$, $\tau_y = 0$;

— ecuația lui Coulomb pentru mediile coezive, cînd $\Phi = 0$, $\bar{d}_{ij} = 0$;

— ecuația mediului (granular sau pulverulent) necoeziv, cînd $\Phi = 0$, $\bar{d}_{ij} = 0$ și $\tau_0 = 0$.

Ecuația de stare reologică (49) are un mare grad de generalitate și circumscrie domeniul de valabilitate a unui număr relativ mare de ecuații cunoscute. Ecuația (49) poate fi utilizată pentru a descrie comportarea reologică a unor substanțe care, în cursul unui proces termomecanic, trec din stare solidă (granulară sau pulverulentă) în stare de fluid vîscoelastoplastic.

2. Ecuația modelului reologic spațial

A. *Cazul forfecării simple*

La fluidele care posedă proprietatea de elasticitate în cursul curgerii de forfecare simplă, apar eforturi unitare normale, care acționează perpendicular pe planul forfecării. Existența forței normale a fost stabilită de W e i s s e n b e r g [51], în cazul curgerii de forfecare simplă a fluidelor, și de Poynting, în cazul corpurilor solide supuse solicitării de forfecare simplă.

Ecuația de stare reologică, generalizată pentru un fluid vîscoelastoplastic în cazul curgerii de forfecare simplă, se va obține cu ajutorul modelului mecanic din figura 6. Modelul se compune dintr-un model al unui fluid viscoplastic cu comportare vîscoasă newtoniană și un model Maxwell, care acționează într-un plan perpendicular la cel dintîi.

Efortul unitar de forfecare total, τ, care acționează modelul are expresia:

$$\tau = \tau^{(p)} + \tau^{(v)} + \tau_n^{(e)} \tag{50}$$

unde, termenul $\tau^{(e)}$ exprimă efectul pe direcția lui τ a efortului unitar normal care acționează în modelul vîscoelastic Maxwell:

$$\tau_n^{(e)} = f(\sigma^M) \tag{51}$$

În acest caz este de așteptat ca timpul de relaxare a eforturilor unitare ale modelului din figura 6 să fie mai mare decît timpul de relaxare a modelului Maxwell.

Din ecuațiile (50) și (51) rezultă:

$$\tau = \tau^{(vp)} + f(\sigma^M) \tag{52}$$

sau: $\tau = \tau^{(vp)}(1 + C_e)$,

în care $\tau^{(vp)}$ este dat de relația (16), iar $C_e = \dfrac{f(\sigma^M)}{\tau^{(vp)}}$.

Relația (52) arată că, la aplicarea unui efort de forfecare τ, numai o parte $\tau^{(vp)}$ se consumă pentru forfecarea efectivă a fluidului supus curgerii, restul $f(\sigma^M)$ fiind utilizat pentru generarea efortului unitar normal. Cu alte cuvinte, pentru a supune un fluid vîscoelastoplastic unui efort unitar de forfecare egal cu $\tau^{(vp)}$, fluidul va fi solicitat din exterior cu un efort unitar egal cu τ. În acest caz, raportul $\left(1 - \dfrac{\tau^{(vp)}}{\tau}\right)$ exprimă procentual cuantumul din energia exterioară consumată pentru generarea efectului de tensiune normală.

B. *Ecuație tensorială*

În cazul solicitării spațiale a unui fluid vîscoelastoplastic, tensorul eforturilor unitare se poate scrie, prin analogie cu cazul forfecării simple, sub forma:

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^{(vp)} + \bar{F}(\sigma_{ij}^e) \tag{53}$$

în care $\tau_{ij}^{(vp)}$ se obține din relația (49), punînd $n = 1$ și $m = \mu$, astfel încît:

$$\tau_{ij} = -p \cdot \delta_{ij} + 2\,\eta_{vp}\,d_{ij} + \bar{F}(\sigma_{ij}^e) \tag{54}$$

în care:

$$\eta_{vp} = \mu \cdot \left[1 + \frac{2{,}5 \cdot s \cdot \Phi}{2(1 - \Phi/\Phi_{max})}\right]^2 + \frac{\tau y}{\sqrt{2\,(d_{ij}\,d_{ij})}} \tag{55}$$

iar deviatorul parțial $\bar{F}(\sigma_{ij}^e)$ corespunde efectului de tensiune normală. Relația (54) se mai scrie:

$$\tau_{ij} = -\bar{p}\,\delta_{ij} + 2\,\eta_{vp}\,d_{ij}(1 + C_e)$$

unde:

$$C_e = \frac{\bar{F}(\sigma_{ij}^e)}{2\,\eta_{vp}\,d_{ij}}.$$

Relația (54) pune în evidență faptul că, pentru a realiza o forfecare efectivă $2 \cdot \eta_{vp} \cdot d_{ij}$, este necesar să se aplice o energie de forfecare exterioară corespunzătoare sumei $2\,\eta_{vp}\,d_{ij} + \bar{F}(\sigma_{ij}^e)$.

Pe de altă parte, dacă fluidul este supus unei solicitări corespunzătoare tensorului τ_{ij}, va avea loc o forfecare efectivă corespunzătoare deviatorului $2\,\eta_{vp}\,d_{ij}$. Datorită proprietății de elasticitate a fluidului, apar eforturi unitare normale a căror expresie este dată de suma:

$$\sigma_{ij} = -\bar{p} \cdot \delta_{ij} + \sigma_{ij}^e \tag{56}$$

în care σ_{ij}^e este efectul eforturilor unitare normale care apar ca urmare a forfecării.

Spre deosebire de ecuația fluidului Reiner — Rivlin, relația (54) poate exprima fie componentele deviatorului tensorului eforturilor unitare, în funcție de forfecarea ce se urmărește și de eforturile unitare normale care se generează, fie componentele tensorului eforturilor unitare σ_{ij}, în funcție de eforturile unitare τ_{ij} aplicate fluidului.

Dacă în ecuația (54) se înlocuiește funcția $\bar{F}(\sigma_{ij}^e)$ cu $4\,\eta_{lt}\,d_{ik}\,d_{kj}$ se obține:

$$\tau_{ij} = -\bar{p} \cdot \delta_{ij} + 2 \cdot \eta_{vp} \cdot d_{ij} + 4 \cdot \eta_{lt} \cdot d_{ik}\,d_{kj} \tag{57}$$

care este de forma ecuației Reiner — Rivlin pentru fluidul vîscoelastic.

Ecuația (57) este o generalizare a ecuației fluidului Reiner — Rivlin, întrucît descrie comportarea unui fluid vîscoelastoplastic. În cazul în care $\tau y = 0$, $\Phi = 0$, $n = 1$ și $m = \mu$, ecuația (57) se reduce la ecuația Reiner — Rivlin.

Din cele ce precedă rezultă că relația (54) reprezintă ecuația tensorială a unui fluid vîscoelastoplastic, care în cazul $\bar{F}(\sigma_{ij}^e) = 4 \cdot \eta_{lt} \cdot d_{ik}\,d_{kj}$ generalizează ecuația fluidului Reiner — Rivlin. Ecuația (54) respectă principiile generale ale ecuațiilor constitutive, precum și principiul corespondenței, și reprezintă ecuația generalizată a fluidului vîscoelastoplastic scrisă sub formă tensorială. Această ecuație poate descrie comportarea reologică a unei substanțe care, la începutul unui proces termomecanic, se află în stare solidă (granulară sau pulverulentă), urmînd să-și schimbe starea reologică (ca urmare și a schimbării stării fizice) și să treacă într-un fluid vîscoelastoplastic.

3. Ecuația efortului unitar de forfecare suplimentar, τ_n^e, necesar realizării eforturilor unitare normale

Cu modelul mecanic bidimensional (fig. 5) al corpului vîscoplastic cu comportare vîscoasă nenewtoniană (corp viscoelastoplastic), a fost obținută ecuația tensorială (49).

Pe baza modelului mecanic tridimensional (fig. 6) al corpului vîscoelastoplastic, cu comportare vîscoasă newtoniană, a fost apoi dedusă ecuația (54) care conține, sub formă explicită, efectul elasticității.

Din egalarea ecuațiilor (49) și (54) care exprimă ambele comportarea de suspensie vîscoelastoplastică, se obține:

$$\bar{\tau}_{ij}^{(e)} = \bar{F}(\sigma_{ij}^e) = 2 \cdot (\eta_a - \eta_0) \cdot F(\Phi) \cdot d_{ij} \tag{58}$$

în care:

$$\eta_a = m\,[2\,(d_{ij}\,d_{ij})]^{\frac{n-1}{2}}$$

$$\eta_0 = \mu = \lim_{\dot{\gamma} \to 0} \eta_a$$

iar $F(\Phi)$ este dat de ecuația (47).

În cazul forfecării simple, $d_{ij} = \frac{1}{2}\dot{\gamma}$,

$\eta_a = m\,\dot{\gamma}^{n-1}$, încît relația (58) se reduce la relațiile particulare (11) și (21).

În continuare mai rămîne de stabilit, în cazul general, o relație de forma (52):

$$\bar{\tau}_{ij}^{(e)} = \bar{F}\ (\sigma_{ij}^{e}) \tag{59}$$

care să permită, cunoscînd pe $\bar{\tau}_{ij}^{(e)}$ din relația (58), să se calculeze eforturile unitare normale datorită proprietății de elasticitate:

$$\sigma_{ij}^{e} = F_1(\bar{\tau}_{ij}^{(e)}). \tag{60}$$

Eforturile unitare normale într-un punct din fluidul viscoelastoplastic urmează apoi să fie calculate cu relația (56), în care σ_{ij}^{e} se va înlocui conform ecuației (60).

III. CONCLUZII

1. Se dezvoltă o teorie pe baza căreia se stabilește ecuația de stare reologică a unei suspensii vîscoelastoplastice, considerînd că proprietatea de elasticitate a fluidului este aceea care determină comportarea vîscoasă nenewtoniană.

2. Se fundamentează teoretic pe baza modelării mecanice ecuația empirică Herchel — Bulkley.

3. Constatîndu-se că un corp vîscoplastic (în accepțiunea de pînă acum), cu comportare vîscoasă nenewtoniană, este de fapt un corp vîscoelastoplastic, s-a stabilit, pe baza unui model mecanic plan ecuația de stare reologică (49), care conține sub formă implicită comportarea elastică a unui corp vîscoplastic.

Considerînd apoi un model mecanic spațial cu comportarea vîscoasă newtoniană, se stabilește ecuația de stare reologică (54) pentru un fluid vîscoelastoplastic care conține efectul elasticității sub formă explicită.

Întrucît ambele ecuații exprimă aceeași comportare reologică, a fost posibilă apoi stabilirea ecuației (58) a deviatorului „parțial" al eforturilor unitare, $\bar{\tau}_{ij}^{(e)}$, care contribuie la realizarea eforturilor unitare normale, σ_{ij}^{e}, datorită proprietății de elasticitate a corpului.

4. Se constată că, pentru a se realiza un efort unitar de forfecare $\tau^{(vp)}$, fluidul cu proprietăți elastice trebuie să fie supus unui efort unitar de forfecare efectiv mai mare, τ; diferența $\tau - \tau^{(vp)} = \tau_n^{(e)}$ este utilizată pentru generarea efortului unitar normal.

Aceasta corespunde ideii după care energia disipată în fluid (datorită lui τ) se consumă sub formă de energie de variație a formei (datorită lui $\tau^{(vp)}$) și energie de variație a volumului (datorită eforturilor unitare normale, σ, determinate de $\tau_n^{(e)}$).

5. Urmează a se stabili în continuare, pentru cazul solicitării spațiale, o ecuație între deviatorul „parțial" $\bar{\tau}_{ij}^{(e)}$ și eforturile unitare normale, σ_{ij}^{e}, pe care le generează, analog relației (6), valabilă în cazul forfecării simple.

NOTAȚII

A, C, C_1, C_2 — constante reologice;
E, G — modulul de elasticitate, longitudinal, respectiv transversal;
I_1^d, I_2^d, I_3^d — primul, al doilea și al treilea invariant al tensorului gradienților vitezelor de deformare;
I_1^{τ} — primul invariant al tensorului eforturilor unitare;
N_T — numărul lui Trouton;
$W^{(p)}$ — energia disipată de corpul plastic;
d_{ij} — componenta tensorului gradienților vitezelor de deformare;
$\bar{d}_{ij}$ — componenta deviatorului tensorului, d_{ij};
k — constantă de material; corespunde coeficientului de frecare internă a mediilor coezive și necoezive;
m, n — constantă reologică și exponent reologic în ecuația (9);
p — presiune hidrostatică;
$\bar{p}$ — presiune mecanică;
s — factor de formă, în ecuația (48);
u — deformație în lungul axei x_1;
w — viteză;
Φ — concentrația fazei solide în suspensie;
Φ_{max} — concentrația maximă a fazei solide;
α_0 — coeficient fenomenologic în ecuația (28);
$\dot{\gamma} = \frac{dw}{dn}$ — reopantă sau gradient de viteză;
γ — deformație de forfecare sau lunecare specifică;
ε — deformație elastică;
η — viscozitatea de forfecare a fluidului nenewtonian;
η_{vp} — viscozitatea (variabilă) a fluidului vîscoplastic;
η_t — viscozitatea transversală a fluidului vîscoelasto-plastic;
η_a — vîscozitatea aparentă;
λ — coeficientul viscozității dilatației;
λ_1 — constantă funcție de invarianți, în ecuația (40);
μ — coeficientul viscozității de forfecare a fluidului newtonian;
μ_l — coeficientul viscozității longitudinale;
ν — coeficientul contracției transversale;
π — presiune termodinamică;
σ^M — efort unitar normal dat de modelul Maxwell;
σ_{ij}^{e} — componenta tensorului eforturilor unitare normale, datorită proprietății elastice a fluidului;
τ — efort unitar de forfecare;
$\tau^{(N)}$ — efort unitar de forfecare corespunzător comportării newtoniene;
τ_0 — coeficient de aderență, în ecuația (27);
τ_y — efort unitar de forfecare limită sau prag de curgere;
$\tau^{(p)}$ — efort unitar de forfecare în corpul plastic neecruisabil;
$\tau^{(v)}$ — efort unitar de forfecare în corpul vîscos;
$\tau_n^{(e)}$ — efort unitar de forfecare suplimentar, necesar pentru a genera eforturile unitare normale, în cazul corpului vîscoelastic sau vîscoelasto-plastic;
$\tau^{(vp)}$ — efort unitar de forfecare în corpul vîscoplastic;
τ_{ij} — componenta tensorului eforturilor unitare;
$D\tau_{ij}$ — partea disipativă a componentei tensorului eforturilor unitare;
$\tau_{ij}^{(vp)}$ — componenta tensorului eforturilor unitare care acționează în corpul vîscoplastic;
$\bar{\tau}_{ij}$ — componenta deviatorului tensorului eforturilor unitare;
$\bar{\tau}_{ij}^{(p)}$ — componenta lui $\bar{\tau}_{ij}$ care acționează în corpul plastic;
$\bar{\tau}_{ij}^{(v)}$ — componenta lui $\bar{\tau}_{ij}$ care acționează în corpul vîscos.

Bibliografie

1. Jinescu, V. V. Mat. Plastice, **8**, nr. 10, 1971, p. 511.
2. Malkin, A. Ia. Mehanika Polimerov, nr. 3, 1971, p. 506.
3. Meissner, J. Kunststoffe, **57**, nr. 9, 1967, p. 702.
4. Coleman, B. D., Markowitz, H. şi Noll, W. „Viscometric Flow of Non-Newtonian Fluids", Berlin, Heidelberg, New York, 1966.
5. Popov, V. I. Mehanika Polimerov, nr. 1, 1970, p. 126.
6. Meissner, J. Rheologica Acta, **10**, 1971, p. 230.
7. Metzner, A. B. Rheologica Acta, **10**, 1971, p. 434.
8. Herschel, W. H., Bulkley, R., Kolloid, Z., **39**, 1926, p. 291.
9. Kambe, H. Internat. Chem. Eng. **9**, nr. 1, 1969, p. 164.
10. Jinescu, V. V. Studii şi cercetări chimie, Acad. R.S.R., **19**, nr. 1 1971, p. 69.
11. Jinescu, V. V. Chemistry Oil and gas in Romania, **VII**, nr. 4, 1971, p. 39.
12. Gutkin, A. M. şi Volarovici, M. P. Kolloid. J., **24**, 1962, p. 419.
13. Blackadder, D. A. şi Roberts, T. L. Rheol. Acta, nr. 3, 1970, p. 409.
14. Metzner, A. B. şi Whitlock, M. Trans. Soc. Rheol., **2**, 1958, p. 239.
15. Jinescu, V. V. Reologia suspensiilor în curs de apariţie la Studii şi cercetări de chimie, Academia R.S.R., **23**, 1973.
16. Knappe, W. şi Schönenwald, H. Kunststoffe, **60**, nr. 9, 1970, p. 657.
17. Reiner, M. „Rheologia", Izd. Nauka, Moskva, 1965, p. 164.
18. Eringen, A. Cemal — „Nonlinear theory of continuos media," McGraw Hill Book Company Inc., New York-San Francisco-Toronto-London, 1962.
19. Oroveanu, T. Mecanica fluidelor viscoase, Acad. R.S.R., Bucureşti, 1967, p. 30.
20. Pişcenko, I. A. şi Reşetnik, I. G. Himiceskoe maşinostroenie, nr. 8, Izd. Tehnika, Kiev, 1968, p. 37.
21. Andres, U. T. Gornii Jurnal, nr. 1, 1959, p. 65.
22. Einstein, A. Ann. Physik., **19**, 1906, p. 289.
23. Arrhenius, S. Zs. f. physik. Chem., **1**, 1887, p. 285.
24. Kurgaev, E. F. Dokladî A N S S S R, **132**, nr. 2, 1960, p. 392.
25. Hatschek, E. Kolloid., Z., **79**, 1910, p. 301.
26. Happel, J. J. Appl. Phys., **28**, 1957, p. 1—28.
27. Rutgers, I. R. Rheol. Acta, **2**, 1962, p. 202.
28. Rutgers, O. R. Rheol. Acta, **2**, 1962, p. 305
29. Maron, S. H. şi Ming Fok, S. J. Colloid Sci., **10**, 1955, p. 482.
30. Alfrey, Jr. T. „Mehaniceskie svoistva visokopolimerov", Izd. Innostranoilit, Moskva, 1952, p. 479.
31. Oden, S. Nova Acta Regiae Soc. Sci., Upsaliensis, **3**, nr. 4, 1913.
32. Sachs, J. P. şi Rushton, J. H. Chem. Eng. Progr., **50**, 1957, p. 597.
33. Robinson, J. V. Trans Soc. Rheol., **1**, 1957, p. 111.
34. Ting, A. P. şi Luebbers, R. M. A. I. Ch. E.J., 3, 1957.
35. Eilers, H. Kolloid Z., **97**, 1941, p. 313.
36. Sweeney, K. H. şi Geckler, R. D. J. Appl. Phys, **25**, 1954, p. 1 135.
37. Arrhenius, S. Med. K. Venteskapakad. Nobelinst., **4**, 1916, p. 13.
38. Vand, V. J. Physic. Colloid, Chem., **52**, 1948, p. 277.
39. Harbard, E. H. Chem. Ind., **22**, 1956, p. 491.
40. Thomas, D. G. Ind. Engng. Chem., **55**, nr. 11, 1963, p. 18.
41. Tomas, D. G. Ind. Engng. Chem., **55**, nr. 12, 1963, p. 27.
42. Ford, T. F. J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 1 168.
43. Cly de Orr şi Dallavalle, J. M. Chem. Engng Prog. Symposium Ser., **50**, 1954, p. 29.
44. Thomas, D. G. J. Colloid Sci., **20**, 1965, p. 267.
45. Simha, R. şi Somcynski, T. J. Colloid Sci., **20**, 1965, p. 278
46. Simha, R. J. Appl. Phys., **23**, 1952, p. 1 020.
47. Severs, E. T. „Rheology of Polymers", — Reinhold Publishing Corporation, New York, 1962.
48. Roscoe, R. Brit. J. Appl. Phys., **3**, 1952, p. 267.
49. Mooney, M. Colloid Sci, **6**, 1951, p. 162.
50. Frankel, N. A. şi Acrivos, A. Chem. Eng. Sci., **22**, 1967, p. 847.
51. Weissenberg, K. Nature, **159**, 1947, p. 310.

▲ ▲ ▲

Chimia poloneză la cel de al 42-lea Tîrg internaţional de la Poznan (F.I.P.)

Industria chimică poloneză dispune astăzi de un mare şi modern potenţial al producţiei chimice. Acesta permite să satisfacă din ce în ce mai mult cererea economiei poloneze în produse chimice şi, de asemenea, să se exporte cantităţi însemnate din aceste produse pe pieţele externe.

În acest an, la cel de al 42-lea tîrg internaţional de la Poznan, chimia poloneză va prezenta un vast sortiment de materii prime şi produse chimice utilizate în diverse ramuri ale industriei, în construcţii, agricultură, în transporturi, precum şi în alte sectoare ale economiei naţionale. Oferta de export a industriei poloneze va cuprinde şi numeroase produse noi.

La cel de al 42-lea tîrg internaţional de la Poznan expoziţia de chimie va cuprinde în special, produsele următoare: SULF, pulverizat, granulat, lichid şi, de asemenea, sulf pur cristalin şi sublimat. Enorma producţie, posibilităţile de export, calitatea superioară şi instalaţiile moderne de transport şi de transbordare, garantează clientului posibilităţile contractelor de lungă durată, pentru livrarea ritmică a sulfului, sub forma cea mai convenabilă.

ÎNGRĂŞĂMINTELE AZOTOASE — reprezintă o pondere deosebită în exportul chimic polonez. Calitatea lor superioară, ambalajul modern şi promptitudinea livrărilor le-au adus clienţi permanenţi din numeroase ţări europene şi de peste mări. Oferta de export în acest domeniu cuprinde uree cu 46,2% N, nitrat de amoniu, cu 33,5% N şi 34,5 % N, sulfat de amoniu, cu 20,0 % N şi, de asemenea —, nitrat de amoniu şi de calciu cu 25% N.

COLORANŢII — sînt binecunoscuţi pe piaţa mondială. În producerea lor, Polonia posedă tradiţie şi experienţă datînd de 80 de ani. Schimbările importante de sortiment, care s-au produs în cursul ultimilor ani, au permis îmbogăţirea considerabilă a ofertei poloneze pentru export care cuprinde numeroase sorturi de coloranţi moderni, pentru colorarea fibrelor sintetice şi mixte. Astăzi Polonia exportă pe pieţele internaţionale peste 700 sorturi de coloranţi şi, de asemenea, de „blanco-hores", cît şi semiproduse pentru coloranţi.

VOPSELE ŞI LACURI. Sortimentul lor cuprinde sute de sortimente de vopsele, lacuri, emailuri şi alte produse, care găsesc utilizare în toate sectoarele industriale, în construcţii şi în industria casnică. O importanţă deosebită în exportul acestor produse o au vopselele OLIWA pentru navele maritime, obiectiv de specializare poloneză, în cadrul Consiliului de Ajutor Economic Reciproc (CAER).

ARTICOLE ÎN CAUCIUC cu marca uzinelor poloneze „STOMIL", vor fi oferite la tîrgul din acest an, într-un sortiment variat deosebit de vast. Acesta cuprinde mai multe sorturi de pneuri şi camere pentru autovehicule, benzi transportoare, tuburi flexibile de cauciuc şi tuburi pentru presiune înaltă, saci de etanşeitate de tipul Simmer, recipienţi şi blocuri de ebonită, încălţăminte pentru lucru şi alte produse de cauciuc. Produsele poloneze de cauciuc STOMIL corespund celor mai exigente standarde mondiale; sînt exportate în ţările Europei, Americii, Asiei şi Africii (în total, peste 60 de ţări).

PRODUSE ANORGANICE INDUSTRIALE: de nitraţi de potasiu, fosfor, crom, bariu, siliciu ş.a. care sînt produsele tradiţionale ale exportului chimic polonez, sînt solicitate pe piaţa internaţională datorită calităţii lor superioare obţinută ca urmare a unei îndelungate experienţe.

Oferta pentru export a industriei chimice poloneze, la cel de al 42-lea Tîrg internaţional de la Poznan, cuprinde, de asemenea, produse organice industriale, petrochimice şi carbochimice, un vast sortiment de produse pentru protecţia plantelor, produse din materiale plastice, explozivi pentru mine, produse chimice de laborator ş.a.

Exportatorul de produse chimice poloneze este Centrala de Import—Export (Societatea cu răspundere limitată) CIECH, Warşovia; 12, str. Jasna, Polonia.

R. Mihail şi Alex. Woinaroschy

MODELE MATEMATICE PENTRU CRACAREA TERMICĂ A HIDROCARBURILOR UŞOARE

Creşterea exponenţială a necesarului de olefine inferioare [1], care se realizează în linii tehnologice atingînd 500 000 t/an [2], justificînd introducerea calculatoarelor de proces [3], a menţinut în actualitate preocuparea perfecţionării modelelor matematice pentru cracarea termică a hidrocarburilor.

În construirea modelelor matematice pentru astfel de procese se urmăreşte linia generală de a folosi date termodinamice şi cinetice fundamentale, nealterate şi de a compara rezultatele modelului cu experienţa. Acest deziderat poate fi numai parţial realizat, deoarece există un optim economic între fidelitatea redării procesului fundamental, care impune un model puternic dezvoltat, cu un număr mare de variabile, şi parametrii şi capacitatea efectivă de utilizare a modelului de către un calculator de proces într-un interval de timp suficient de scurt, pentru ca decizia luată să fie utilă.

Modelul complex al procesului considerat cuprinde, în esenţă, două modele componente: cel cinetic şi cel al reactorului. Ambele au format obiectul a numeroase preocupări şi analize, unele constituite în monografii [4 — 5].

În prezenta lucrare se urmăreşte să se evalueze comparativ două modele cinetice pentru cracarea termică a amestecurilor de etan-propan, concomitent cu examinarea influenţei pe care un număr de parametri de decizie o pot exercita asupra performanţelor reactorului. Se obţin ca atare elementele necesare optimizării şi conducerii procesului de către un calculator. Modul de punere a problemei rămîne în mare parte valabil şi în cazul cracării termice a hidrocarburilor lichide.

Tipuri de modele cinetice

Complexitatea reacţiilor chimice care au loc la descompunerea termică a hidrocarburilor este cu atît mai mare, cu cît masa moleculară a hidrocarburilor este mai mare şi conversia mai înaintată. Mecanismul radicalic al reacţiilor hidrocarburilor parafinice C_2—C_6 a fost sistematizat după 1930 de către R i c e [6]. Cu toată evidenţa existenţei mecanismului radicalic, acesta n-a putut să constituie pînă în prezent o bază pentru formularea unui model matematic, deoarece încă nu s-a putut reconstitui satisfăcător distribuţia cantitativă a produşilor, iar numărul mare de reacţii simultane şi consecutive face dificilă atingerea soluţiei într-un timp convenabil pentru decizia care urmează a fi luată de calculatorul de proces. Importanţa şi utilitatea cunoaşterii mecanismului radicalic al reacţiilor de descompunere rămîne, însă, incontestabilă, atît pentru orientarea formulării reacţiilor moleculare [7], cît şi ca o posibilitate potenţială de rezolvare fundamentală a problemei, cînd se va dispune de tehnici matematice mai adecvate, operarea calculatorului de proces va fi mai rapidă, iar identificarea propriu-zisă a mecanismului mai certă [8].

Constatarea că mecanismele moleculare pot descrie în mod satisfăcător reacţiile de piroliză desfăşurate în condiţii industriale a făcut posibilă tratarea cantitativă a acestor procese şi crearea de modele matematice utilizabile în proiectare şi exploatare.

De la apariţia interesului pentru modele cinetice moleculare destinate valorificării industriale, s-au formulat două variante ale acestora. Iniţial s-a recurs la o ecuaţie cinetică globală, în majoritatea cazurilor de ordinul I, care descrie dispariţia din amestec a reactantului de referinţă şi la o distribuţie a produşilor în funcţie de conversia acestui reactant, determinată experimental, de preferinţă pe o instalaţie industrială [9 — 12]. Distribuţia finală a produşilor de piroliză depinde de patru parametri principali [12]:

— compoziţia alimentării reactorului;

— conversia reactantului (sau nivelul de severitate al cracării în formularea lui Zdonik, Green şi Halle);

— evoluţia temperaturii în timpul staţionării în reactor;

— presiunile parţiale ale hidrocarburilor cracate.

Pentru procesele industriale de piroliză, timpul real de staţionare în reactor are o semnificaţie puţin însemnată, dacă nu se specifică şi evoluţia temperaturii. De aceea [8], s-a introdus noţiunea de timp echivalent:

$$(\theta_{eq}) = \frac{\int K \mathrm{d}\theta}{K_T}$$

unde K este constanta globală de viteză de reacţie, iar T o temperatură de referinţă.

Variabila independentă din cel de-al treilea parametru din lista menţionată poate fi considerată ca fiind timpul echivalent.

Dependenţa de temperatură a curbelor de selectivitate pentru principalii produşi cu care lucrează modelele bazate pe o ecuaţie cinetică globală s-a dovedit a nu fi deosebit de pronunţată [7]. Modelele fiind construite pe baza unor curbe selectivitate,

conversie obținute experimental, la anumite valori ale compoziției de alimentare, duratei de staționare (deci debite), presiunii parțiale a hidrocarburilor, prezintă numai o sensibilitate redusă față de modificarea acestor parametri. Deși relativ utile în proiectare, elaborarea unor studii de optimizare sau de conducere cu calculator a instalațiilor sprijinite pe astfel de modele pare cel puțin problematică, dacă nu imposibilă, tocmai datorită „înghețării" curbelor de distribuție a produșilor [10]. De asemenea, depunerea de cocs pe peretele țevii de reacție, posibilitățile de dirijare a pirolizei către anumiți produși și o serie de alte aspecte ce vor fi semnalate nu sînt posibil de inclus în aceste modele.

Modelele de piroliză care consideră procesul o „cutie neagră" și corelează statistic parametrii de ieșire cu cei de intrare sînt ușor criticabile, după cum reiese din rezultatele încercărilor care au existat în acest sens [13]. Numărul de teste trebuie să fie deosebit de mare, iar extrapolările în afara domeniului de experimentare nu pot fi admise avînd în vedere complexitatea procesului și caracterul neliniar al multor elemente ale sistemului. Chiar în cazurile în care utilitatea unui model statistic ar apărea evidentă, coeficienții acestora pot fi corect evaluați numai pe baza unui model analitic dezvoltat.

O altă cale, abordată de altfel și în prezenta lucrare, constă în considerarea unor modele cinetice moleculare alcătuite din reacții paralele și succesive, corespunzătoare reacțiilor radicalice care au loc în realitate și generînd o distribuție de produși sensibilă la modificarea condițiilor de operare. Două variante sînt posibile [14]:

— caracterizarea cracării termice a hidrocarburilor ușoare printr-un sistem de ecuații empirice obținute din analiza unor măsurători efectuate pe instalații experimentale sau industriale [15 — 18]; varianta este legată de apariția unor condiții restrictive ce complică utilizarea modelelor;

— crearea unui sistem cinetic obținut prin selecționarea unui număr suficient de ecuații rezultate din studierea unor reacții singulare ([14] cu datele cinetice din [19] și [20] cu datele cinetice din [20], [21], [23] etc.).

În ultima variantă, setul de ecuații ales, fără să se depărteze de la considerente fundamentale, este oarecum arbitrar și permite ajustarea factorilor de frecvență din expresiile constantelor de viteză de reacție [20], astfel încît să se atingă o bună concordanță model—instalație industrială, ceea ce evident este scopul final al modelării. Desigur, rămîn și în acest caz o serie de factori ce nu sînt cuprinși în model, în parte ca urmare a substituirii mecanismului radicalic cu unul molecular: efectele inhibitoare ale olefinelor asupra cracării parafinelor, accelerarea cracării de către naftene și inhibare de hidrocarburi ramificate prin diferența de refractaritate [11], influența diametrului țevii de reacție asupra distribuției produșilor prin „efectul de perete" și variația lui în timp [7]. Dar, spre deosebire de modelul cinetic cu o ecuație globală, în cazul considerat, formarea produșilor secundari poate fi bine corelată cu experiența, depunerea de cocs și, legat de aceasta, creșterea căderii de presiune pe durata exploatării reactorului pot fi puse în evidență, determinîndu-se momentul la care va avea loc decocsarea țevii de reacție, de exemplu printr-o tehnică de optimizare.

Descrierea reactorului

Simularea celor două modele cinetice, descrise în continuare, a fost făcută pentru un reactor tubular de piroliză, uzual, cu țevi orizontale, avînd la capete coturi de întoarcere de 180°. Diametrul țevii a fost fixat la 0,1016 m, cercetările efectuate pînă în prezent și practica industrială găsind această dimensiune ca fiind convenabilă [4]. Încălzirea se face prin ardere de suprafață, reglabilă în lungul reactorului [14].

Simularea s-a efectuat numai pentru zona de radiație, datorită interesului major pe care îl prezintă. Pentru zona de convecție, care are rolul funcțional de preîncălzire a amestecului gazos supus cracării, se dispune de metode de calcul analitice satisfăcătoare [9, 24].

Reactorul poate fi alimentat cu amestec propan—etan—abur în diferite rapoarte de propan—etan, inclusiv cu un singur component pur și în diferite rapoarte hidrocarburi—abur.

Modele cinetice utilizate

Pentru simularea reactorului de piroliză s-a recurs la următoarele modele cinetice:

A. Schema de reacție [14]:

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2 \quad (1)$$

$$C_2H_6 \rightarrow 1/2\ C_2H_4 + CH_4 \quad (2)$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2 \quad (3)$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4 \quad (4)$$

$$C_2H_4 \rightarrow 1/2\ (\text{hidroc. din seria } C_4) \quad (5)$$

ale cărei date cinetice au fost extrase din lucrarea lui T o w e l l și M a r t i n [19] și sînt prezentate împreună cu expresiile vitezei de reacție în tabela 1.

B. Pentru cel de-al doilea model s-a plecat inițial de la următoarea schemă folosită la simularea unui reactor existent de dehidrogenare a etanului [20] și bazată pe setul de reacții propus de S n o w și S c h u t t [21] și discutat de mai mulți alți autori:

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2 \quad (1')$$

$$C_2H_4 + 2H_2 \rightleftarrows 2\,CH_4 \quad (2')$$

$$C_2H_4 \rightarrow 0{,}333\ C_6H_6 + H_2 \quad (3')$$

$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2 \quad (4')$$

$$C_2H_4 \rightarrow 2C + 2\ H_2 \quad (5')$$

$$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow 0{,}952\ C_3H_6 + 0{,}381\ C_3H_8 + 0{,}62\ H_2 \quad (6')$$

$$C_2H_4 \rightarrow 0{,}25C_4H_6 + 0{,}125C_4H_8 + 0{,}125C_4H_{10} + 0{,}125H_2 \quad (7')$$

Compararea de către autorii menționați a rezultatelor simulării cu cele de exploatare a dus la excluderea relației (6′) din model, deoarece conversia etanului și etilenei se făcea la alți produși decît cei indicați de relație. Datele cinetice ale reacțiilor menționate au fost fie cele indicate de S n o w și S c h u t t [21], fie cele date de M y e r s și W a t s o n [23]. Reacțiile (1′) — (5′) și (7′) din schema propusă de

Tabela 1

EXPRESIILE VITEZELOR DE REACȚIE

Model	Reacția	Expresia vitezei de reacție	Constanta de viteză de reacție
A	1	$r_1 = k_1 P y_{C_2H_6}$	$k_1 = \frac{0{,}217 \cdot 10^{21}\, e^{-\frac{41268{,}2}{T}}}{RT}$
	2	$r_2 = k_2 P y_{C_2H_6}$	$k_2 = \frac{0{,}1055 \cdot 10^{15}\, e^{-\frac{33719{,}2}{T}}}{RT}$
	3	$r_3 = k_3 P y_{C_3H_8}$	$k_3 = \frac{0{,}104 \cdot 10^{18}\, e^{-\frac{31857{,}1}{T}}}{RT}$
	4	$r_4 = k_4 P y_{C_3H_8}$	$k_4 = \frac{0{,}1152 \cdot 10^{18}\, e^{-\frac{31706{,}1}{T}}}{RT}$
	5	$r_5 = k_5 P^2 y^2_{C_2H_4}$	$k_5 = \frac{0{,}9361 \cdot 10^{17}\, e^{-\frac{30196{,}3}{T}}}{(RT)^2}$
B	1″	$r''_1 = k''_1 \left(P y_{C_2H_6} - \frac{P^2 y_{C_2H_4} y_{H_2}}{K_1} \right)$	$k''_1 = \frac{0{,}207 \cdot 10^{20}\, e^{-\frac{36300}{T}}}{T}$
	2″	$r''_2 = \frac{k''_2 P}{n_t} \left(\frac{n_{C_2H_4}}{n_t} \sqrt{n_{C_2H_6} n_{H_2}}\, P - \frac{n_{CH_4}}{k_2} \right)$	$k''_2 = 0{,}953 \cdot 10^{10}\, e^{-\frac{29300}{T}}$
	3″	$r''_3 = k''_3 P^2 y^2_{C_2H_4}$	$k''_3 = 0{,}519 \cdot 10^{12}\, e^{-\frac{33400}{T}}$
	4″	$r''_4 = k''_4 P y^2_{C_2H_4}$	$k''_4 = 0{,}116 \cdot 10^{11}\, e^{-\frac{30800}{T}}$
	5″	$r''_5 = k''_5 P^2 y^2_{C_2H_4}$	$k''_5 = 0{,}572 \cdot 10^{7}\, e^{-\frac{24500}{T}}$
	6″	$r''_6 = 0{,}012\ r''_1$	—
	7″	$r''_7 = r_3$	$k''_7 = k_3$
	8″	$r''_8 = r_4$	$k''_8 = k_4$

OBS: — în rel. $r''_1 - r''_6$ P se exprimă în atm.
— în celelalte relații R = 8315 Joul/Kmol °K iar P în N/m²
— $K_1 = 0{,}331 \cdot 10^{-6}\, e^{0{,}014\ T}$ atm.
— $K_2 = 1$ atm.

Schnow şi Schutt pentru cracarea etanului au fost reunite cu reacţiile (3) şi (4) din schema A, rezultînd în final modelul cinetic:

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2 \quad (1'')$$

$$C_2H_4 + 2H_2 \rightleftarrows 2\,CH_4 \quad (2'')$$

$$C_2H_4 \rightarrow 0{,}333\,C_6H_6 + H_2 \quad (3'')$$

$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2 \quad (4'')$$

$$C_2H_4 \rightarrow 2C + 2\,H_2 \quad (5'')$$

$$C_2H_4 \rightarrow 0{,}25\,C_4H_6 + 0{,}125C_4H_8 + 0{,}125C_4H_{10} + 0{,}125H_2 \quad (6'')$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2 \quad (7'')$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4 \quad (8'')$$

Expresiile vitezelor de reacţie şi ale constantelor de viteză folosite în acest model sînt conţinute, de asemenea, în tabela 1. În modelele cinetice utilizate, atît factorii de frecvenţă, cît şi energiile de activare rămîn disponibile pentru ajustarea modelului cu rezultatele experimentale ale instalaţiei simulate.

Ambele modele sînt deficiente, prin absenţa unor reacţii de degradare a propilenei produse în urma reacţiei (4), respectiv (7''), însă investigaţiile făcute în literatură în acest sens nu au dat un rezultat satisfăcător. Această omisiune nu se consideră deosebit de gravă, avînd în vedere cantităţile mult mai reduse de propilenă produse în comparaţie cu etilena (9—10% faţă de 30—35%), pentru a cărei degradare au fost introduse reacţiile (5), respectiv (2''—6''), şi faptul că propilena apare în cantităţi mai însemnate în ultima porţiune a reactorului, deci are o durată de staţionare în reactor mai redusă. De asemenea, prin ajustarea constantelor de viteză de reacţie, aşa cum s-a mai arătat, se pot atenua efectele acestei omisiuni, mai ales pentru cazurile frecvente, cînd amestecul de alimentare conţine şi propilenă.

Modelul matematic al reactorului

Pentru elaborarea modelului matematic al reactorului s-au considerat următoarele simplificări ale procesului, adoptate de altfel în toate lucrările similare citate: procesul decurge staţionar; transportul de substanţă în sens radial este neglijabil, atît convectiv, cît şi difuzional; difuziunea axială este neglijabilă; profilul de viteze în reactor este plan; căldura disipată vîscos este neglijabilă în raport cu căldura totală de reacţie; efectele de amestec sînt neglijate; entalpia amestecului de reacţie poate fi determinată aditiv din entalpiile componenţilor.

Justificarea ipotezelor menţionate este, în general, evidentă. Pentru a nu complica inutil modelul reactorului în raport cu scopul propus, al investigării modelelor cinetice, nu se vor considera mecanismul procesului de radiaţie al cuptorului propriu-zis [14] şi nici detaliile transferului termic prin ţeava de reacţie [20]. De aceea, cînd se fac referinţe la fluxul caloric, se înţelege fluxul caloric net, adică cantitatea de căldură pe care o primesc gazele de reacţie, iar noţiunile de reactor şi de temperatură se vor restrînge la interiorul ţevii de reacţie şi la temperatura amestecului gazos reactant.

a. *Bilanţul de materiale*

Fluxul de materiale fiind constant în reactor, pentru componentul „*i*" este valabilă relaţia:

$$c_i = c_{i0} + \sum_j \nu_{ij}\, x_j \quad (9)$$

Bilanţul componentului „*i*" pentru un interval de lungime infinitezimală de reactor, conform ecuaţiei generale a reactoarelor cu deplasare totală, va fi:

$$\frac{G}{A} \cdot \frac{dc_i}{dz} = \sum_j \nu_{ij}\, r_j \quad (10)$$

Exprimînd viteza de reacţie prin conversia reacţiei se obţine:

$$\frac{G}{A} \cdot \frac{dx_j}{dz} = r_j \quad (11)$$

unde:

$$r_j = r_j(c_1,\ c_2 \ldots c_i,\ P,\ T) \quad (12)$$

În expresiile lui r_j se vor utiliza, însă, fracţiile molare:

$$y_i = \frac{c_i}{\sum_i c_i} \quad (13)$$

sau rapoartele moli component „*i*"/moli alimentaţi:

$$n_i = \frac{c_i}{\sum_i c_{i0}} \quad (14)$$

b. *Bilanţul energetic*

Ecuaţia de conservare a energiei pentru un interval de lungime infinitezimală de reactor este:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\pi d_t \Phi - A \sum_j r_j \cdot \Delta H_j}{G \sum_i c_i \cdot c_{si}} \quad (15)$$

Mărimile fizice ce intervin în relaţia (15), dependente de temperatură, presiune şi compoziţie, se calculează pe baza relaţiilor uzuale:

$$c_{si} = \frac{c_{pi}}{\sum_i y_i M_i} \quad (16)$$

$$c_{pi} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 \quad (17)$$

$$\Delta H_j = \Delta H_{j,298} + \Delta\alpha_j (T - 298) + \frac{\Delta\beta_j}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta\gamma_j}{3}(T^3 - 298^3) \quad (18)$$

$$\Delta H_{,j298} = \sum_i \nu_{ij} H_{i,298} \quad (19)$$

$$\Delta\alpha_j = \sum_i \nu_{ij}\alpha_i \quad (20)$$

..... etc.

c. *Bilanţul de moment*

În relaţia Fanning, pentru un interval de lungime infinitezimală de reactor:

$$\frac{dP}{dz} = \lambda \frac{\rho}{d_t} \frac{w^2}{2} \quad (21)$$

Tabela 2

CONSTANTELE FIZICE ALE COMPONENȚILOR

Component	ΔH_0	$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$			$\eta_T = \eta_0 \left(\frac{T}{273}\right)^{1.5} \cdot \left(\frac{273 + C}{T + C}\right)$	
		α	β	γ	η_0	C
H_2	0	6,88	0,000066	$-0{,}279 \cdot 10^{-6}$	$0{,}84 \cdot 10^{-5}$	71,7
CH_4	—17889	3,422	0,017845	$-0{,}4165 \cdot 10^{-5}$	$0{,}102 \cdot 10^{-4}$	164
C_2H_2	54190	8,28	0,010236	$-0{,}3156 \cdot 10^{-5}$	$0{,}96 \cdot 10^{-5}$	215
C_2H_4	12496	2,706	0,02916	$-0{,}9059 \cdot 10^{-5}$	$0{,}94 \cdot 10^{-5}$	225
C_2H_6	—20236	1,375	0,041852	$-0{,}13827 \cdot 10^{-4}$	$0{,}86 \cdot 10^{-5}$	252
C_3H_6	4880	2,974	0,045024	$-0{,}11376 \cdot 10^{-4}$	$0{,}78 \cdot 10^{-5}$	362
C_3H_8	—24820	0,41	0,0671	$-0{,}22582 \cdot 10^{-4}$	$0{,}75 \cdot 10^{-5}$	278
C_4H_6	26750	2,31	0,05828	$-0{,}2095 \cdot 10^{-4}$	$0{,}69 \cdot 10^{-5}$	358
C_4H_8	280	5,132	0,06176	$-0{,}19322 \cdot 10^{-4}$	$0{,}69 \cdot 10^{-5}$	358
C_4H_{10}	—29810	4,357	0,072552	$-0{,}22145 \cdot 10^{-4}$	$0{,}69 \cdot 10^{-5}$	358
C_6H_6	19820	—5,04	0,09563	$-0{,}406 \cdot 10^{-4}$	$0{,}68 \cdot 10^{-5}$	448
C	0	—1,265	0,014	$-0{,}1033 \cdot 10^{-4}$	—	—
H_2O	—57798	6,89	0,003283	$-0{,}34 \cdot 10^{-6}$	$0{,}8828 \cdot 10^{-5}$	650

s-a considerat coeficientul de frecare definit ca în [4]:

$$\lambda = 0{,}184 \ \mathrm{Re}^{-0,5} \tag{22}$$

iar:

$$\rho = \frac{P \sum_i y_i M_i}{RT} \tag{23}$$

Constantele fizice se grupează în factorul de frecare, definit [4]:

$$P_F = \frac{0{,}184}{2\left(\frac{\pi}{4}\right)^{1,8} 3600^{1,8}} \cdot \frac{G^{1,8} \cdot R}{d_t^{4,8} \sum_i y_i M_i} \cdot \eta_{ig}^{0,2} \cdot T \tag{24}$$

de unde rezultă:

$$\frac{dP}{dz} = \frac{P_F}{P} \tag{25}$$

Viscozitatea amestecului gazos, în funcție de compoziție și de temperatură, s-a calculat pe baza relațiilor uzuale:

$$\eta_i = \eta_{0i} \left(\frac{273 + C_i}{T + C_i}\right) \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,5} \tag{26}$$

și:

$$\eta_g = \frac{\sum_i y_i M_i}{\sum_i \frac{y_i M_i}{\eta_i}} \tag{27}$$

Constantele din mărimile fizice ale componenților ce intervin în aceste relații sînt date în tabela 2.

Algoritmul de calcul

Vor exista $j + 2$ ecuații diferențiale liniare, în care j este numărul de reacții chimice considerate în modelul cinetic (5 pentru modelul *A* și 8 pentru modelul *B*), adică j ecuații tip (11) plus ecuațiile (15) și (25); la aceasta se adaugă ecuațiile auxiliare anterior definite. Sistemul de $j + 2$ ecuații diferențiale liniare a fost integrat numeric prin metoda Runge — Kutta — Merson de ordinul IV [25]. La integrarea coturilor țevilor, în relația de bilanț de moment, lungimea intervine ca lungime echivalentă definită:

$$z_e = z + n \cdot d_t \tag{28}$$

cu considerarea lui $n = 80$.

Modelele au fost rezolvate cu algoritmul anterior expus (programele CRATER *A* și CRATER *B*) pe un calculator numeric IBM 1130 al Centrului de calcul al Institutului politehnic-București, programarea făcîndu-se în limbajul FORTRAN. Rezultatele integrării ecuațiilor modelului *A*, respectiv *B*, cu valorile de referință ale parametrilor procesului (tabela 3) sînt prezentate în tabelele 4 și 5. Întocmirea programelor a permis timpi de rulare de circa 20—30 s, pentru o simulare pe toată lungimea reactorului, ceea ce a făcut posibilă varierea unui număr mulțumitor de parametri pe intervale satisfăcătoare.

Întrucît s-a urmărit un studiu de parametri, și nu o dimensionare, nu s-a impus o lungime fixă serpentinei de reacție și, de asemenea, nici o anumită valoare a presiunii gazelor la ieșirea din reactor. În consecință, terminarea integrării a fost considerată ca

Tabela 3

VALORILE DE REFERINȚĂ ALE PARAMETRILOR PROCESULUI

Parametru	Valoare
— debitul de alimentare, kg/h	3 500
— raportul abur/hidrocarburi la alimentare	0,3
— compoziția de alimentare în hidrocarburi. (moli/100 moli propan + etan alimentați):	
— etan	50
— propan	50
— presiunea de intrare a gazelor în reactor, atm	4
— temperatura de intrare a gazelor în reactor, °C	600
— fluxul caloric mediu, kcal/m²h	40 000

fiind momentul atingerii unei conversii globale, respectiv a unor temperaturi peste care reacțiile secundare, inclusiv cele de cocsare devin importante și supărătoare.

Rezultate și discuții

În figurile 1 și 2 sînt prezentate curbele de selectivitate pentru cele două modele obținute cu valorile de referință ale parametrilor procesului. Distribuțiile date de cele două modele sînt apropiate; modelul B redă mai exact distribuția produșilor secundari: acetilenă, butene, benzen, carbon, fiind preferabil pentru optimizarea alternanței operare-decocsare care este determinată de acești produși. În concordanță cu distribuțiile de produși, variațiile conversiei, temperaturii și presiunii în lungul reactorului date de cele două modele (fig. 3) sînt aproape identice; totuși, modelul B dă o conversie globală finală puțin mai scăzută și efectul termic global fiind endoderm, temperatura finală este mai ridicată.

Comparația acestor rezultate cu datele publicate privind instalații în exploatare [8, 12, 22] arată, în general, corectitudinea modelelor. Se observă totuși că raportul conversiilor etan/propan este mai mic decît în realitate, iar conversiile globale corespund unor temperaturi mai ridicate decît cele reale. Corectarea directă a factorilor de frecvență și a unor energii de activare ce au valori prea mari poate duce rapid la o concordanță mult îmbunătățită [20].

În continuare s-a simulat răspunsul pe care îl dă reactorul de piroliză descris prin modelele menționate la variația următorilor parametri-cheie ai procesului: fluxul caloric global, distribuția fluxului caloric în lungul reactorului, presiunea gazelor la intrarea în reactor, compoziția alimentării, raportul abur/hidrocarburi la alimentare. Pentru simplificare, vom prezenta rezultatele modelului A, cele date de modelul B fiind aproximativ aceleași, dar cu o distribuție mai diferențiată a produșilor secundari, după cum s-a arătat. S-a variat pe rînd cîte un singur parametru, ceilalți avînd valorile de referință anterior prezentate.

Creșterea fluxului caloric global de la 40 000 la 60 000 kcal/m²h (fig. 4) determină micșorarea lungimii reactorului pentru atingerea aceleiași conversii finale

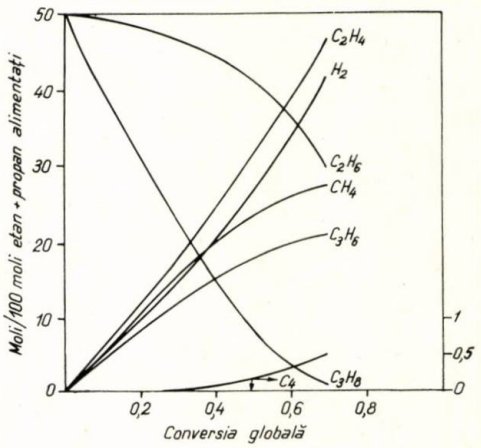


Fig. 1. Distribuția componenților în funcție de conversia globală în condițiile de lucru de referință (Model A).

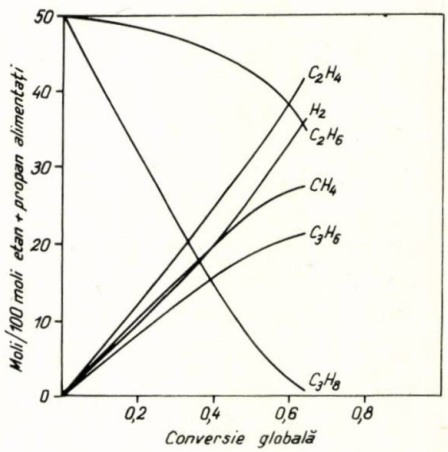


Fig. 2. Distribuția componenților în funcție de conversia globală în condițiile de lucru de referință (Model B):

Alți componenți la conversia globală = 64%.

$C_2H_2 = 2 \cdot 10^{-4}$; $C_4H_6 = 0{,}121$; $C_4H_8 = 0{,}06$; $C_4H_{10} = 0{,}06$; $C_6H_6 = 7 \cdot 10^{-4}$; $C = 2 \cdot 10^{-4}$.

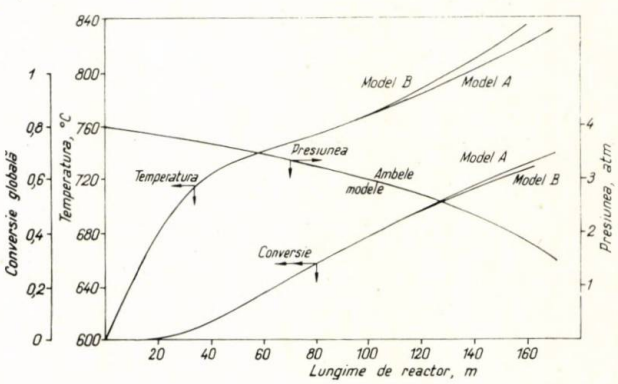


Fig. 3. Variația conversiei globale, temperaturii și presiunii în reactor în condiții de lucru de referință.

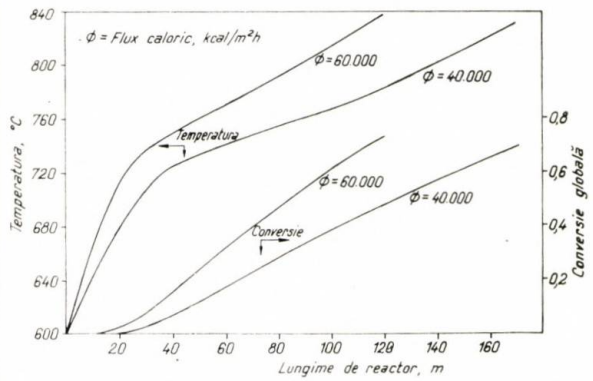


Fig. 4. Efectul fluxului caloric asupra conversiei globale şi a temperaturii.

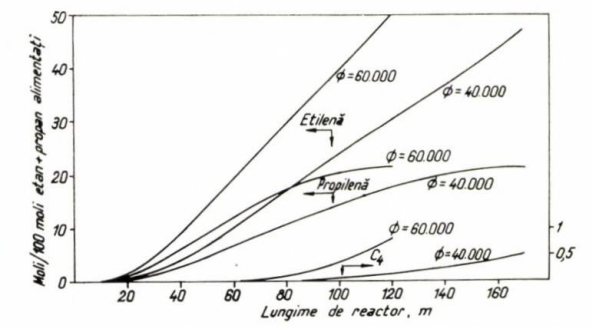


Fig. 5. Efectul fluxului caloric asupra formării etilenei, propilenei şi fracţiunii C_4.

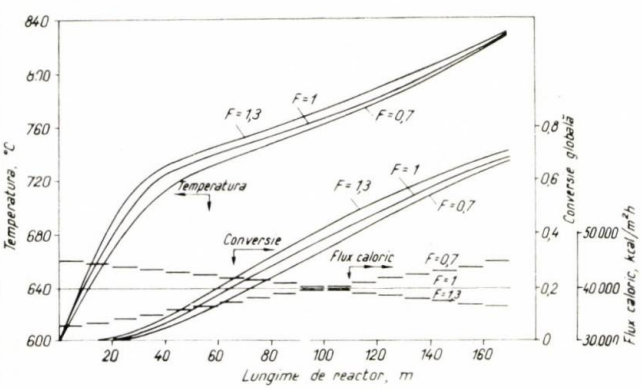


Fig. 6. Efectul distribuţiei fluxului caloric asupra conversiei globale şi temperaturii.

de aproximativ 65% de la 180 la 120 m. Cantitatea de fracţiune C_4 formată este, însă, în acest caz, dublă (fig. 5), în timp ce cantităţile de etilenă şi propilenă, produşii valoroşi, rămîn constante.

Pentru a examina influenţa pe care o poate avea, eventual, distribuţia fluxului caloric în lungul reactorului, s-a recurs la o distribuţie dată de relaţia [14]:

$$\Phi_i = \frac{2\,\overline{\Phi}}{(1+F)\,(N-1)} \cdot [(1-F)\,i + NF - 1] \qquad (29)$$

în care $\overline{\Phi}_i$ este fluxul pe ţeava „i", N numărul total de ţevi, iar factorul de distribuţie al fluxului caloric, F este definit ca raportul fluxurilor calorice corespunzătoare primei şi ultimei ţevi:

$$F = \frac{\Phi_1}{\Phi_N} \qquad (30)$$

Menţinînd fluxul mediu $\overline{\Phi}$, constant, se constată, (fig. 6 şi 7) că valorile finale ale conversiei globale, temperaturii şi cantităţile de produşi formaţi nu sînt modificate esenţial, unele diferenţe între cele trei cazuri considerate ($F = 0{,}7$; 1; 1,3) sînt mai puţin determinate de variaţia factorului de distribuţie şi mai mult de faptul că fluxul caloric mediu final rezultat, $\sum_i \varphi_i / N_{\text{total}}$, nu a coincis cu $\overline{\Phi}$ din relaţia (29), deoarece, în această relaţie, N este presupus şi, ca urmare, $N \neq N_{\text{total}}$.

Creşterea presiunii totale a alimentării de la 4 la 6 atm ridică conversia globală, (fig. 8), prin creşterea concentraţiei reactanţilor, iar datorită efectului endoterm al pirolizei temperaturile sînt mai scăzute. Este, însă, de remarcat că, în raport cu creşterea neînsemnată a cantităţii de etilenă formată, cantităţile de fracţiune C_4 rezultate cresc de circa 4—5 ori (fig. 9), ceea ce evident duce la o cocsare mai avansată.

Sensibilitatea modelelor prezentate rezultă şi din posibilitatea simulării la variaţia unor parametri, situaţie în care modelele bazate pe o reacţie globală, unică, ar da răspunsuri neconcludente sau chiar greşite în raport cu ceea ce se cunoaşte din datele experimentale. Astfel, creşterea raportului etan/propan

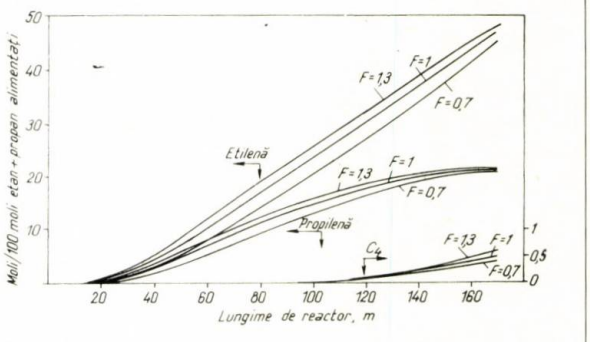


Fig. 7. Efectul factorului de distribuţie al fluxului caloric în lungul reactorului asupra formării etilenei, propilenei şi fracţiunii C_4.

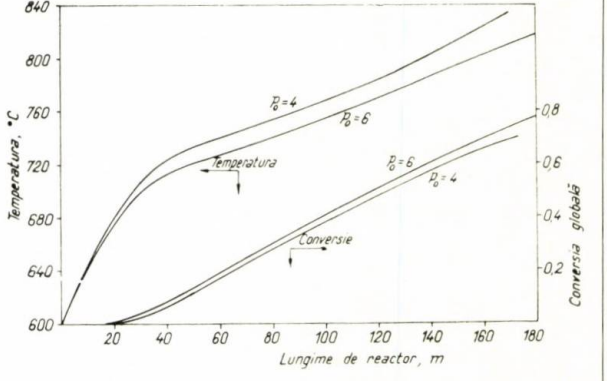


Fig. 8. Efectul presiunii totale de intrare în reactor asupra conversiei globale şi temperaturii.

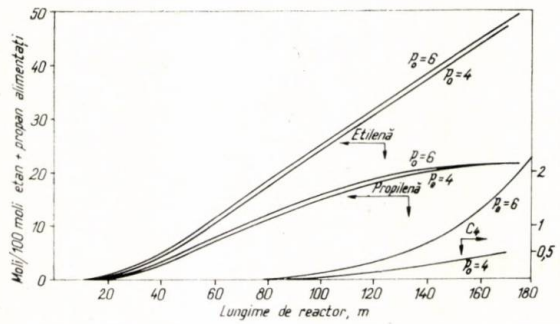


Fig. 9. Efectul presiunii totale de intrare în reactor asupra formării etilenei, propilenei și fracțiunii C_4.

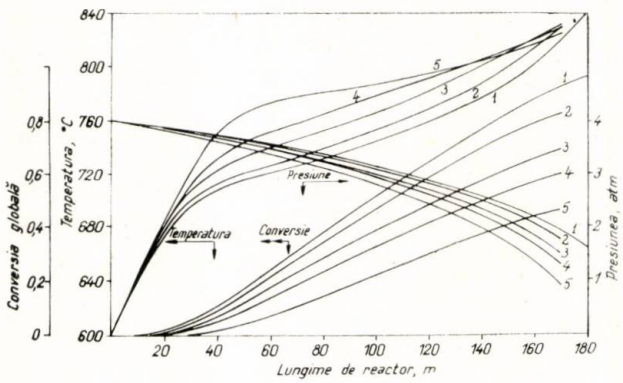


Fig. 10. Efectul compoziției de alimentare asupra conversiei globale, temperaturii și presiunii.

Comp. de alimentare

1 — 100 moli C_3H_8 + O moli C_2H_6; *2* — 80 moli C_3H_8 + 20 moli C_2H_6; *3* — 50 moli C_3H_8 + 50 moli C_2H_6; *4* — 30 moli C_3H_8 + 70 moli C_2H_6; *5* — O moli C_3H_8 + 100 moli C_2H_6

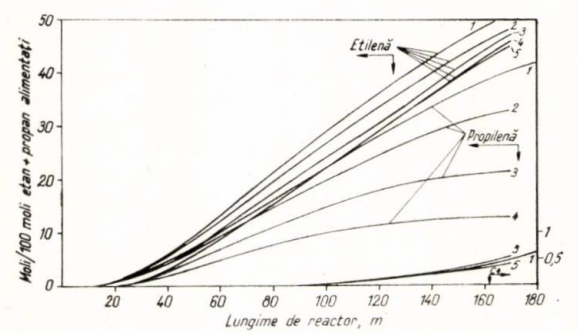


Fig. 11. Efectul compoziției de alimentare asupra formării etilenei, propilenei și fracțiunii C_4:

Comp. de alimentare

1 — 100 moli C_3H_8 + 0 moli C_2H_6; *2* — 80 moli C_3H_8 + 20 moli C_2H_6; *3* — 50 moli C_3H_8 + 50 moli C_2H_6; *4* — 30 moli C_3H_8 + 70 moli C_2H_6; *5* — 0 moli C_3H_8 + 100 moli C_2H_6.

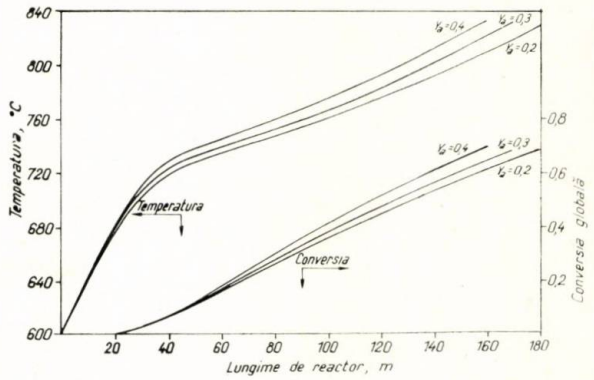


Fig. 12. Efectul raportului abur/hidrocarburi în compoziția de alimentare asupra conversiei globale și temperaturii.

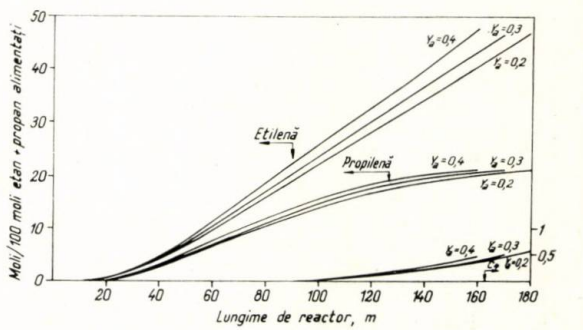


Fig. 13. Efectul raportului abur/hidrocarburi în compoziția de alimentare asupra formării etilenei, propilenei și fracțiunii C_4.

în alimentare, ceilalți parametri fiind menținuți constanți, implică scăderea conversiei, (fig. 10), reacția de cracare a etanului decurgînd cu o energie de activare și cu un efect termic endoterm mai mare. În acest caz rezultă o scădere a conversiei și o creștere a temperaturii în reactor și, întrucît etanul are o viscozitate mai mare, căderea de presiune va fi mai accentuată cu creșterea raportului etan/propan. Modificări corespunzătoare se produc și în distribuția produșilor (fig. 11), creșterea raportului etan/propan în alimentare micșorează atît cantitatea de propilenă provenită în model exclusiv prin cracarea propanului, cît și cantitatea de etilenă, care se formează mai ușor din propan, decît din etan. Formarea fracțiunii C_4 prezintă un slab maxim, pentru compoziția de alimentare propan/etan = 1: 1 molar.

Creșterea raportului abur/hidrocarburi în alimentare (fig. 12) provoacă o creștere a conversiei, deși presiunile parțiale ale reactanților sînt mai scăzute, deoarece prin capacitatea calorică mare a aburului se realizează o utilizare mai eficace a căldurii de către reactanți. Se obțin cantități mai mari de etilenă (fig. 13), în timp ce cantitatea de fracțiune C_4 este practic constantă, presiunea parțială a etilenei care este sursa formării acestei fracțiuni rămînînd constantă. Desigur, problema este de ordin economic, deoarece introducerea unor cantități suplimentare de

abur ar duce la scăderea producţiei specifice, concomitent cu creşterea consumurilor de abur, alte utilităţi, cheltuieli de separare etc.

Modelele analizate, prin răspunsurile corecte pe care le dau la simularea reactorului de piroliză, pot fi folosite pentru elaborarea de modele statistice necesare unui calculator de proces şi pentru selecţionarea regimului optim de operare.

NOTAŢII

Litere latine

A — aria de debit (m^2)
C_i — constanta Sutherland pentru viscozitate (rel. 26)
c_i — concentraţia componentului i (kmol/kg amestec)
c_{io} — concentraţia iniţială a componentului i (kmol/kg amestec)
c_{pi} — căldura molară a componentului i (kcal/kmol. grad)
c_{si} — căldura specifică a componentului i (kcal/kg grad)
d_t — diametrul ţevii de reacţie (m)
F — factor de distribuire a fluxului caloric pe lungimea reactorului
G — debit de alimentare (kg/h)
$H_{i,298}$ — entalpia-standard a componentului i (kcal/kmol)
$\Delta H_{j,298}$ — entalpia-standard de reacţie (kcal/kmol)
ΔH_j — entalpia de reacţie (kcal/kmol)
k_j — constanta de viteză de reacţie (l/h respectiv m^3/kmol h)
K — constanta globală de viteză de reacţie (l/h)
M_i — masa moleculară a componentului i (kg/kmol)
N — număr total de ţevi în zona de radiaţie
n — număr de diametre de conductă pentru calculul lungimii echivalente (rel. 28)
n_i — număr de moli de componentul i/moli alimentaţi
n_t — număr total de moli/moli alimentaţi
P — presiunea totală (atm)
P_F — factor de cădere de presiune
R — constanta gazelor = 8315 (J/kmol °K)
Re — criteriul Reynolds
r_j — viteza reacţiei j (kmol/m^3h)
T — temperatura gazelor reactante (°K)
w — viteza gazelor reactante (m/s)
x_j — conversia reacţiei „j"
y_i — fracţia molară a componentului „i"
z — lungime de reactor (m)
z_e — lungime echivalentă (m)

Litere greceşti

α, β, γ — constante pentru calculul căldurii molare (rel. 17)
Φ — flux caloric (kcal/m^2 h)
Φ_i — flux caloric pe ţeava „i" (kcal/m^2 h) (rel. 29)
λ — coeficientul de frecare (rel. 22)
ν_{ij} — coeficientul stoechiometric al componentului „i" în reacţia „j"
η_{oi} — viscozitatea componentului „i" la temperatura de referinţă (daP)
η_i — viscozitatea componentului „i" (daP)
η_g — viscozitatea gazelor de reacţie (daP)
ρ — densitatea gazelor de reacţie (kg/m^3)
θ_{eq} — timp echivalent (s)

Bibliografie

1. * * * Ind. chimică (I.D.T.) **2**, 1972, p. 19.
2. Massimilla, L., Ingegn. chim. italiano **8**, nr. 5, 1972, p. 120.
3. Roberts, M. S. şi Laspe, C. C., Ind. Eng. Chem. **53**, 1961, p. 343.
4. Lukianov, P. I. şi Basistov, A. G., „Piroliza materiilor prime petroliere", Ed. tehnică, Bucureşti 1964.
5. Raşeev, S. Procese destructive de prelucrare a ţiţeiului, Ed. tehnică, Bucureşti, 1964.
6. Rice, F. O. şi Herzfeld, K. F. J. Am Chem. Soc. **56**, 1934, p. 284.
7. Buekens, A. G. şi Froment, G. F. „Chemical Reaction Engineering", Pergamon Press, Oxford, 1971.
8. Zdonik, S. B., Green, E. J. şi Hallee, P. L. The Oil and Gas J, June **26**, 1967, p. 96.
9. Perkins, T. K. şi Rase, H. F., Chem. Eng. Prog. **52**, 1956, p. 105-M.
10. Mihail, R. şi Woinaroschy, A., Lucrările Congresului internaţional de chimie industrială, **2**, Bucureşti, 1970, p. 2/92.
11. De Blieck, J. L. şi Goossens, A. G., Hydroc. Process **47**, 1971, p. 76.
12. Zdonik, S. B., Green, E. J. şi Hallee, P. L., The Oil and Gas J. Aug **21**, 1967, p. 81.
13. Boteanu, T., Calciu, N., Florescu, H., Fabian C. şi Duţă, D., „Lucrările **39** Congres internaţional de chimie industrială, **2**, Bucureşti, 1970, p. 2/33.
14. Eckert, E., Hlavaeek, V. şi Marek, M., Verfahrenst. **5**, 1968, p. 197.
15. Shah, M. J., A.I.Ch.E.J. 56th National Meeting, San Francisco 1965.
16. Calderbank, P. H., Chem. Eng. Symp. Series **50**, nr. 9, 1954, p. 53.
17. Calderbank, P. H. şi Hovnanian, M. H., Ind. Chemist **33**, 1957, p. 557.
18. Calderbank, P. H., Trans. Inst. Chem. Engrs. **41**, 1963, p. 234.
19. Towell, D. D. şi Martin, J. J., A.I.Ch.E.J. **7**, 1961, p. 963.
20. Petryschuk, W. F. şi Johnson A. I., The Canad. J. Chem. Engng. **46**, 1968, p. 127.
21. Snow, H. R. şi Schutt, C. H., Chem. Eng. Prog. **53**, 1957, p. 133-M.
22. Schutt, H. C., Chem. Eng. Prog. **55**, 1959, p. 68.
23. Myers, P. F., Watson, K. M., Nat. Petrol News **38**, (18), 1936, p. 388-R.
24. Murdoch, P. G. şi Holland, C. D., Pet. Refiner **33**, 1954, p. 159.
25. Salvadori, G. M. şi Baron, M. L., „Metode numerice în tehnică", Ed. tehnică, Bucureşti, 1972.

BREVET nr. 54.918

Dosar nr. 64.976
Data înregistrării: 14.XI.1970
Data publicării: 30.IX.1972

C.I.B.: C 01 d 7/12
Cl.: 12 1, 7/12
C.Z.U.: 661.321.23

Autori:
Ing. **Aurelian Dăscălescu**
Ing. **Grigore Socolescu**-Bucureşti

Titular:
Uzina de Produse Sodice Ocna Mureş, Judeţul Alba.

PROCEDEU PENTRU FABRICAREA CARBONATULUI DE SODIU CU DENSITATE RIDICATĂ

Invenţia se referă la un procedeu de fabricare a carbonatului de sodiu densitate mai mare de 1,2 kg/dm^3, în stare măcinată.

Procedeul asigură transformarea directă a bicarbonatului în carbonat cu densitate mai mare de 1,2 kg/dm^3; bicarbonatul de sodiu umed luat de pe filtre sau de la centrifugare se transformă în brichete sub o presiune de 500—1000 kgf/cm^2, şi apoi brichetele se introduc într-un spaţiu încălzit la temperatura de 600—700°C, în care se menţin pînă la trecerea completă a bicarbonatului în carbonat. Materialul suferă o contracţie a volumului şi produsul rezultat se macină la granulaţia potrivită într-o moară cu impact cu turaţie variabilă şi se sortează cu ajutorul unor site vibratoare.

Avantajele acestui procedeu sînt:

— se asigură obţinerea unor brichete de sodă cu densitate mare şi rezistenţă mecanică ridicată;

— se realizează un consum de energie calorică mai redus decît la calcinarea sodei uşoare, datorită umidităţii reduse a brichetelor bicarbonat;

— se evită pierderile de căldură, deoarece procedeul se poate realiza în aparate de dimensiuni mici care pot fi bine izolate;

— se evită antrenarea prafului de către gazele de ardere;

— gazele dezvoltate în timpul calcinării se pot refolosi în procesul de fabricaţie a sodei;

— sînt necesare utilaje de serie, nepretenţioase.

Tabela 4

LUNGIME DE REACTOR (M)	TEMPERATURA (GRADE C)	PRESIUNEA (ATM)	CONVERSIA ETANULUI	CONVERSIA PROPANULUI	CONVERSIA GLOBALA	COMPOZITIA	FRACTII MOLARE	MOLI LA 00 MOLI DE ETAN+PROPAN ALIMENTATI
0	500.0	4.00	0.0	0.0	0.0	H2	0.0	0.0
						CH4	0.0	0.0
						C2H4	0.0	0.0
						C2H6	0.350008	50.0000
						C3H6	0.0	0.0
						C3H8	0.350008	50.0000
						C4	0.0	0.0
						H2O	0.299984	
10	641.8	3.93	0.000	0.0034	0.0018	H2	0.000552	0.0789
						CH4	0.000682	0.0975
						C2H4	0.000713	0.1020
						C2H6	0.349545	49.9954
						C3H6	0.000520	0.0744
						C3H8	0.348376	49.8280
						C4	0.000000	0.0000
						H2O	0.299614	
20	573.2	3.85	0.0007	0.0176	0.0091	H2	0.002882	0.4144
						CH4	0.003456	0.4968
						C2H4	0.003685	0.5299
						C2H6	0.347559	49.9666
						C3H6	0.002652	0.3813
						C3H8	0.341682	49.1219
						C4	0.000000	0.0000
						H2O	0.298083	
30	707.4	3.77	0.0030	0.0577	0.0303	H2	0.009529	1.4047
						CH4	0.011166	1.6489
						C2H4	0.012185	1.7777
						C2H6	0.341708	49.8509
						C3H6	0.008608	1.2558
						C3H8	0.322957	47.1154
						C4	0.000000	0.0000
						H2O	0.293747	
40	724.2	3.69	0.0085	0.1306	0.0695	H2	0.021825	3.2694
						CH4	0.024579	3.582
						C2H4	0.027393	4.1037
						C2H6	0.330945	49.577
						C3H6	0.019005	2.847
						C3H8	0.293186	43.9713
						C4	0.000002	0.0003
						H2O	0.286065	
50	733.9	3.59	0.0170	0.2229	0.1199	H2	0.036888	5.7119
						CH4	0.040558	6.2802
						C2H4	0.046012	7.1245
						C2H6	0.317426	49.1517
						C3H6	0.031415	4.8645
						C3H8	0.250937	38.856
						C4	0.000008	0.0013
						H2O	0.276755	
60	740.9	3.49	0.0278	0.3206	0.1712	H2	0.052367	8.3930
						CH4	0.056347	9.0309
						C2H4	0.064965	10.4122
						C2H6	0.303285	48.5084
						C3H6	0.043693	7.0028
						C3H8	0.211935	33.7676
						C4	0.000026	0.0041
						H2O	0.267381	
70	747.3	3.39	0.0409	0.4174	0.2291	H2	0.067334	11.761
						CH4	0.070899	11.7520
						C2H4	0.083089	13.7725
						C2H6	0.289323	47.9571
						C3H6	0.055021	9.1200
						C3H8	0.175739	29.1298
						C4	0.000059	0.0098
						H2O	0.258536	
80	753.8	3.27	0.0563	0.5104	0.2834	H2	0.081603	13.9680
						CH4	0.083938	14.3676
						C2H4	0.100126	17.1385
						C2H6	0.275673	47.1866
						C3H6	0.065181	11.1573
						C3H8	0.143004	24.4778
						C4	0.000114	0.0194
						H2O	0.250361	
90	760.7	3.15	0.0745	0.5985	0.3364	H2	0.095230	16.8040
						CH4	0.095407	15.8353
						C2H4	0.116110	20.4885
						C2H6	0.252236	46.2734
						C3H6	0.074129	13.0806
						C3H8	0.113836	20.0872
						C4	0.000195	0.0343
						H2O	0.242857	
100	768.0	3.01	0.0963	0.6796	0.3879	H2	0.108345	19.6742
						CH4	0.105289	19.1193
						C2H4	0.131158	23.8170
						C2H6	0.248828	45.1845
						C3H6	0.081848	14.8627
						C3H8	0.088231	16.0218
						C4	0.000308	0.0560
						H2O	0.235993	
110	775.8	2.87	0.1224	0.7531	0.4377	H2	0.121107	22.5913
						CH4	0.113560	21.1835
						C2H4	0.145414	27.1257
						C2H6	0.235223	43.8787
						C3H6	0.088317	16.4748
						C3H8	0.066186	12.3464
						C4	0.000461	0.0860
						H2O	0.229730	
120	784.1	2.70	0.1538	0.8174	0.4856	H2	0.133693	25.5739
						CH4	0.120188	22.9907
						C2H4	0.159034	30.4216
						C2H6	0.221172	42.3078
						C3H6	0.093510	17.8875
						C3H8	0.047716	9.1275
						C4	0.000660	0.1263
						H2O	0.224027	
130	792.9	2.53	0.1915	0.8715	0.5315	H2	0.146277	28.5445
						CH4	0.125151	24.5075
						C2H4	0.172179	33.7167
						C2H6	0.206426	40.4230
						C3H6	0.097406	19.0745
						C3H8	0.032809	6.4248
						C4	0.000913	0.1787
						H2O	0.218833	
140	802.0	2.33	0.2363	0.9145	0.5754	H2	0.159010	31.8248
						CH4	0.128474	25.7131
						C2H4	0.184998	37.0260
						C2H6	0.190792	38.1857
						C3H6	0.100022	20.0187
						C3H8	0.021366	4.2763
						C4	0.001222	0.2446
						H2O	0.214116	
150	811.3	2.11	0.2883	0.9464	0.6173	H2	0.171966	35.1257
						CH4	0.130270	26.6089
						C2H4	0.197595	40.3607
						C2H6	0.174217	35.5855
						C3H6	0.101443	20.7207
						C3H8	0.013120	2.6799
						C4	0.001587	0.3242
						H2O	0.209801	
160	820.9	1.85	0.3468	0.9683	0.6576	H2	0.185083	38.5325
						CH4	0.130768	27.2246
						C2H4	0.209987	43.7172
						C2H6	0.156876	32.6600
						C3H6	0.101847	21.2035
						C3H8	0.007603	1.5828
						C4	0.001996	0.4155
						H2O	0.205840	
170	830.9	1.54	0.4098	0.9822	0.6960	H2	0.198117	41.9885
						CH4	0.130293	27.6141
						C2H4	0.222058	47.0625
						C2H6	0.139229	29.5079
						C3H6	0.101486	21.5088
						C3H8	0.004197	0.8895
						C4	0.002418	0.5125
						H2O	0.202201	

CRITERIUL REYNOLDS 420873.
DURATA DE STATIONARE (SEC) 0.5

LUNGIME DE REACTOR (M)	TEMPERATURA (GRADE C)	PRESIUNEA (ATM)	CONVERSIA ETANULUI	CONVERSIA PROPANULUI	CONVERSIA GLOBALA	COMPOZITIA	FRACTII MOLARE	MOLI LA 100 MOLI DE ETAN+PROPAN ALIMENTATI
0	600.0	4.00	0.0	0.0	0.0	H2	0.0	0.0
						CH4	0.0	0.0
						C2H2	0.0	0.0
						C2H4	0.0	0.0
						C2H6	0.350008	50.0000
						C3H6	0.0	0.0
						C3H8	0.350008	50.0000
						C4H6	0.0	0.0
						C4H8	0.0	0.0
						C4H10	0.0	0.0
						C6H6	0.0	0.0
						C	0.0	0.0
						H2O	0.299984	
10	641.7	3.93	0.0002	0.0036	0.0019	H2	0.000607	0.0869
						CH4	0.000711	0.1017
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.000771	0.1102
						C2H6	0.344684	49.9910
						C3H6	0.000544	0.0779
						C3H8	0.348292	49.8204
						C4H6	0.000001	0.0001
						C4H8	0.000000	0.0001
						C4H10	0.000000	0.0001
						C6H6	0.000000	0.0000
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.299589	
20	678.8	3.85	0.0011	0.0182	0.0097	H2	0.003136	0.4510
						CH4	0.003582	0.5152
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.003941	0.5668
						C2H6	0.347283	49.9458
						C3H6	0.002757	0.3965
						C3H8	0.341320	49.0882
						C4H6	0.000004	0.0006
						C4H8	0.000002	0.0003
						C4H10	0.000002	0.0003
						C6H6	0.000000	0.0000
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.297972	
30	706.5	3.77	0.0041	0.0592	0.0317	H2	0.010257	1.4977
						CH4	0.011438	1.6701
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.012779	1.8659
						C2H6	0.341020	49.7946
						C3H6	0.008843	1.2912
						C3H8	0.322146	47.0387
						C4H6	0.000016	0.0024
						C4H8	0.000008	0.0012
						C4H10	0.000008	0.0012
						C6H6	0.000000	0.0000
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.293486	
40	722.9	3.69	0.0104	0.1325	0.0714	H2	0.022759	3.4136
						CH4	0.024876	3.7310
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.028171	4.2252
						C2H6	0.329911	49.4823
						C3H6	0.019288	2.8929
						C3H8	0.289199	43.3761
						C4H6	0.000039	0.0059
						C4H8	0.000020	0.0029
						C4H10	0.000020	0.0029
						C6H6	0.000000	0.0000
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.285718	
50	732.4	3.59	0.0192	0.2246	0.1219	H2	0.037908	5.8769
						CH4	0.040776	6.3215
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.046701	7.2401
						C2H6	0.316314	49.0384
						C3H6	0.031670	4.9098
						C3H8	0.250071	38.7686
						C4H6	0.000069	0.0108
						C4H8	0.000035	0.0054
						C4H10	0.000035	0.0054
						C6H6	0.000000	0.0000
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.276422	
60	739.6	3.49	0.0298	0.3224	0.1761	H2	0.053289	8.5497
						CH4	0.056528	9.0694
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.065403	10.4933
						C2H6	0.302359	48.5106
						C3H6	0.043954	7.0520
						C3H8	0.211159	33.8784
						C4H6	0.000102	0.0164
						C4H8	0.000051	0.0082
						C4H10	0.000051	0.0082
						C6H6	0.000000	0.0000
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.267102	
70	746.3	3.39	0.0416	0.4199	0.2307	H2	0.067996	11.2802
						CH4	0.071166	11.8060
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.083169	13.7974
						C2H6	0.288849	47.9186
						C3H6	0.055381	9.1874
						C3H8	0.174848	29.0064
						C4H6	0.000136	0.0226
						C4H8	0.000068	0.0113
						C4H10	0.000068	0.0113
						C6H6	0.000000	0.0000
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.258320	
80	753.3	3.27	0.0548	0.5145	0.2846	H2	0.081831	14.0155
						CH4	0.084437	14.4618
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.099748	17.0841
						C2H6	0.275941	47.2612
						C3H6	0.065754	11.2618
						C3H8	0.141739	24.2761
						C4H6	0.000170	0.0292
						C4H8	0.000085	0.0146
						C4H10	0.000085	0.0146
						C6H6	0.000000	0.0000
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.250209	
90	760.9	3.15	0.0695	0.6048	0.3372	H2	0.094828	16.7387
						CH4	0.096289	16.9967
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.115161	20.3279
						C2H6	0.263566	46.5238
						C3H6	0.075029	13.2439
						C3H8	0.111939	19.7590
						C4H6	0.000206	0.0363
						C4H8	0.000103	0.0182
						C4H10	0.000103	0.0182
						C6H6	0.000000	0.0000
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.242776	
100	769.2	3.01	0.0864	0.6896	0.3880	H2	0.107098	19.4475
						CH4	0.106688	19.3731
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.129510	23.5173
						C2H6	0.251558	45.6794
						C3H6	0.083179	15.1042
						C3H8	0.085481	15.5222
						C4H6	0.000243	0.0442
						C4H8	0.000122	0.0221
						C4H10	0.000122	0.0221
						C6H6	0.000000	0.0001
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.235998	
110	778.4	2.86	0.1063	0.7671	0.4367	H2	0.118793	22.1481
						CH4	0.115566	21.5469
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.142927	26.6477
						C2H6	0.239683	44.6871
						C3H6	0.090149	16.8076
						C3H8	0.062461	11.6453
						C4H6	0.000285	0.0531
						C4H8	0.000142	0.0265
						C4H10	0.000142	0.0265
						C6H6	0.000001	0.0001
						C	0.000000	0.0000
						H2O	0.229851	
120	788.5	2.70	0.1302	0.8355	0.4829	H2	0.130106	24.8562
						CH4	0.122810	23.4624
						C2H2	0.000000	0.0000
						C2H4	0.155576	29.7222
						C2H6	0.227632	43.4882
						C3H6	0.095848	18.3114
						C3H8	0.043054	8.2253
						C4H6	0.000331	0.0632
						C4H8	0.000165	0.0316
						C4H10	0.000165	0.0316
						C6H6	0.000001	0.0002
						C	0.000000	0.0001
						H2O	0.224312	
130	799.5	2.53	0.1599	0.8926	0.5262	H2	0.141282	27.6018
						CH4	0.128277	25.0612
						C2H2	0.000000	0.0001
						C2H4	0.167666	32.7563
						C2H6	0.215010	42.0058
						C3H6	0.100160	19.5680
						C3H8	0.027485	5.3696
						C4H6	0.000384	0.0750
						C4H8	0.000192	0.0375
						C4H10	0.000192	0.0375
						C6H6	0.000001	0.0003
						C	0.000000	0.0001
						H2O	0.219351	
140	811.3	2.33	0.1969	0.9366	0.5668	H2	0.152612	30.4306
						CH4	0.131851	26.2909
						C2H2	0.000001	0.0001
						C2H4	0.179462	35.7843
						C2H6	0.201370	40.1528
						C3H6	0.102990	20.5361
						C3H8	0.015905	3.1714
						C4H6	0.000445	0.0887
						C4H8	0.000222	0.0444
						C4H10	0.000222	0.0444
						C6H6	0.000002	0.0004
						C	0.000001	0.0001
						H2O	0.214917	
150	823.3	2.10	0.2428	0.9667	0.6048	H2	0.164374	33.3969
						CH4	0.133549	27.1341
						C2H2	0.000001	0.0002
						C2H4	0.191252	38.8579
						C2H6	0.186343	37.8604
						C3H6	0.104348	21.2011
						C3H8	0.008183	1.6626
						C4H6	0.000513	0.1043
						C4H8	0.000257	0.0522
						C4H10	0.000257	0.0522
						C6H6	0.000003	0.0005
						C	0.000001	0.0001
						H2O	0.219920	
160	835.2	1.84	0.2975	0.9846	0.6410	H2	0.176682	36.5340
						CH4	0.133634	27.6328
						C2H2	0.000001	0.0002
						C2H4	0.203229	42.0235
						C2H6	0.169879	35.1273
						C3H6	0.104437	21.5954
						C3H8	0.003719	0.7689
						C4H6	0.000585	0.1210
						C4H8	0.000292	0.0605
						C4H10	0.000292	0.0605
						C6H6	0.000004	0.0007
						C	0.000001	0.0002
						H2O	0.207245	

CRITERIUL REYNOLDS 420053.
DURATA DE STATIONARE (SEC) 0.6

C. Şerbescu, I. Răzeşu şi C. Tufan

Încercarea la coroziune sub tensiune, în atmosferă industrială, a unor elemente şi îmbinări metalice

Coroziunea sub tensiune în construcţii metalice

Structurile de rezistenţă metalice, aparţinînd construcţiilor industriale din ramura industriei chimice, sînt supuse simultan procesului de coroziune datorită agresivităţii agenţilor chimici din atmosferă, cît şi tensiunilor interioare datorită în special sarcinilor exterioare aplicate construcţiei.

Gazele agresive provenite din procesele de fabricaţie (SO_2, SO_3, H_2S, CO, CO_2, NO_2, NH_3, Cl_2 ş.a.) şi particulele solide sub formă de impurităţi (praf, funingine) în prezenţa vaporilor de apă din atmosferă realizează soluţii electrolitice, adesea deosebit de corosive. Instalaţiile din industria chimică pot fi sursa unor pierderi de gaze care să se degaje din diverşi acizi (H_2SO_4, HCl, HNO_3, HCN ş.a.) şi care devin corozive, în special, la umidităţi relative ale aerului de 60—70% şi la temperaturi ce depăşesc + 10°C.

Eforturile interioare însumează tensiunile mecanice datorate încărcărilor exterioare aplicate construcţiei, tensiunile reziduale din prelucrările mecanice şi termice (laminare, ambutisare, extrudare, sudare ş.a.), cît şi eventualele tensiuni exercitate de produsele de coroziune localizate în interiorul elementului metalic. Valoarea maximă a acestor eforturi unitare interioare devine periculoasă, din punctul de vedere al coroziunii sub tensiune, cînd depăşeşte aproximativ jumătate din efortul unitar de rupere (este cazul zonelor cu concentrări de eforturi). Experimental s-a dovedit că eforturile de întindere stimulează coroziunea, în timp ce cele de compresiune o inhibă.

Coroziunea sub tensiune mecanică afectează în mod sensibil capacitatea portantă a elementelor de construcţii metalice; aceasta se explică atît prin micşorarea, datorită coroziunii superficiale, a caracteristicilor geometrice secţionale (arie, moment de inerţie, modul de rezistenţă), cît şi prin reducerea, datorată coroziunii interioare, a rezistenţelor mecanice (limită de curgere, limită de rupere). În acest sens, coroziunea sub tensiune, ca efect al acţiunii simultane a agentului corosiv şi al efortului mecanic de tracţiune, poate periclita rezistenţa şi stabilitatea construcţiilor metalice exploatate în atmosferă industrială.

Cercetările întreprinse de Graf [7] şi Blom [3] au demonstrat că, şi în condiţiile aplicării unor acoperiri de protecţie anticorosivă, elementele metalice de rezistenţă supuse agenţilor corosivi sînt afectate de coroziunea sub tensiune; acest proces este mai evident în zonele tensionate şi în zonele cu îmbinări.

Întrucît efectele negative ale coroziunii sub tensiune sînt cu atît mai mari cu cît metalul lucrează la eforturi mecanice mai ridicate, unii beneficiari din Franţa au redus aceste efecte la fermele metalice de acoperiş, micşorînd eforturile unitare prin sporirea secţiunilor barelor supuse la întindere (talpa inferioară şi diagonale); soluţia nu este, însă, economică, ducînd la creşterea greutăţii proprii a construcţiei şi a consumului de oţel [17].

Construcţiile metalice moderne, suple, nu pot fi concepute fără a se cunoaşte influenţa coroziunii asupra reducerii capacităţii lor portante; este cazul construcţiilor suspendate, al construcţiilor pretensionate, al pilonilor de radio şi televiziune, al rezervoarelor de mare capacitate, al construcţiilor metalice realizate din profile subţiri ş.a. În prezent, se impune din ce în ce mai mult, ca problemă prioritară de cercetare, studierea comportării la coroziune sub efort mecanic a elementelor de construcţie realizate din oţel obişnuit OL 37, oţel slab aliat OL 52 şi din profile cu pereţi subţiri formate la rece.

Încercarea la coroziune sub tensiune în atmosferă industrială

Încercările la coroziune sub tensiune a elementelor şi îmbinărilor metalice urmăresc obţinerea unor date care să permită aprecierea comportării şi durabilităţii acestora în condiţii de exploatare. După scopul urmărit, încercările privesc unul din următoarele aspecte: cercetarea desfăşurării procesului de coroziune, adoptarea unui material anticorosiv pentru un mediu agresiv dat, determinarea mediilor agresive în care poate fi utilizat un anumit material anticorosiv, controlul execuţiei protecţiilor anticorosive.

Încercările la coroziune sub tensiune, în condiţii de laborator sînt pe de o parte insuficiente întrucît nu pot fi reproduşi toţi factorii care influenţează în exploatarea construcţiei desfăşurarea procesului de coroziune, iar pe de altă parte pot furniza uneori date eronate datorită accelerării forţate a acestui proces. În acest sens, pentru stabilirea unei echivalenţe între procesul de coroziune desfăşurat în condiţii de laborator şi, respectiv, la scară reală, se impun a fi efectuate încercări în condiţii naturale.

Încercările la coroziune ale elementelor şi îmbinărilor metalice în condiţii naturale similare celor din exploatare permit obţinerea unei imagini reale asupra modului în care se desfăşoară procesul de coroziune sub stare de tensiune mecanică, asupra cauzelor şi consecinţelor acestui proces.

Încercările la coroziune sub efort mecanic, în atmosferă industrială, constau în plasarea în zonele cu mare agresivitate chimică a unor epruvete metalice (elemente, îmbinări, structuri) tensionate în prealabil. Încercările pot fi efectuate pe elemente metalice neprotejate (cazul cel mai des întîlnit) sau protejate prin acoperiri anticorosive (metalice sau organice). Ca şi alţi autori M o r e a u [14] consideră că încercările privind comportarea la coroziune a elementelor metalice trebuie efectuate pe elemente neprotejate, epruvetele protejate utilizîndu-se numai pentru studierea eficacităţii protecţiilor anticorosive. Încercările pe elemente metalice neprotejate permit stabilirea localizării şi intensităţii coroziunii în cazul distrugerii accidentale a protecţiei anticorosive.

Efectuarea oricăror încercări la coroziune sub tensiune (în particular în atmosferă industrială) presupune cunoaşterea următorilor factori de care depind viteza, intensitatea şi localizarea procesului de distrugere:

— natura metalului: compoziţia chimică (constituenţi, elemente de aliere, impurităţi), procedeul de fabricare (structura metalografică, structura cristalină, mărimea grăunţilor cristalini, defectele interioare), procedeul de prelucrare (deformaţiile şi tensiunile remanente), forma, dimensiunile şi alcătuirea secţiunii transversale, modul de îmbinare (nituire, bulonare, sudare, cu buloane de înaltă rezistenţă), starea suprafeţei;

— natura mediului agresiv (compoziţie chimică, concentraţie, aeraţie, temperatură, presiune, viteză de circulaţie);

— starea de eforturi (tipul de efort, nivelul de solicitare, repartiţia eforturilor);

— protecţia anticorosivă;

— condiţiile de încercare (anotimp, temperatura şi umiditatea mediului ambiant, orientarea şi fixarea epruvetei, durata încercării).

În legătură cu factorii care influenţează procesul de coroziune sub efort mecanic, trebuie luate în considerare concluziile la care ajung M a t t h e i s [12] şi A l t h o f [2]. Primul cercetător a demonstrat experimental creşterea sensibilităţii la coroziune sub tensiune o dată cu creşterea dimensiunilor epruvetei, lucru justificat şi prin aceea că sporirea volumului de metal atrage după sine şi probabilitatea mai mare de a întîlni o zonă mai slabă în material. Cel de-al doilea cercetător, ca de altfel şi alţi autori, analizînd procesul de coroziune sub tensiune, ajunge la concluzia că trebuie întreprinse studii şi încercări pentru a determina influenţa factorului nivel de solicitare mecanică.

Încercările în condiţii naturale au dezavantajul că durata încercării este mai îndelungată, aceasta coincizînd cu durata reală a procesului de coroziune.

Pentru aprecierea comportării elementelor şi îmbinărilor metalice la încercările de coroziune sub tensiune sînt recomandate a fi utilizate metode calitative (examinarea cu ochiul liber, examinarea la microscopul metalografic, fotografierea) şi metode cantitative (variaţia în urma procesului de coroziune a greutăţii, grosimii şi caracteristicilor mecanice). Metodele cantitative asigură o apreciere mult mai exactă a influenţei procesului de coroziune asupra elementelor metalice, subiectivitatea cercetătorului fiind, în acest caz, înlocuită cu obiectivitatea măsurătorilor şi aparatelor. Caracteristicile mecanice cel mai des măsurate sînt: rezistenţele mecanice (σ_c, σ_r), alungirea (δ_r), capacitatea portantă (N_{cap}, M_{cap}), rezilienţa (K), numărul de îndoiri (n).

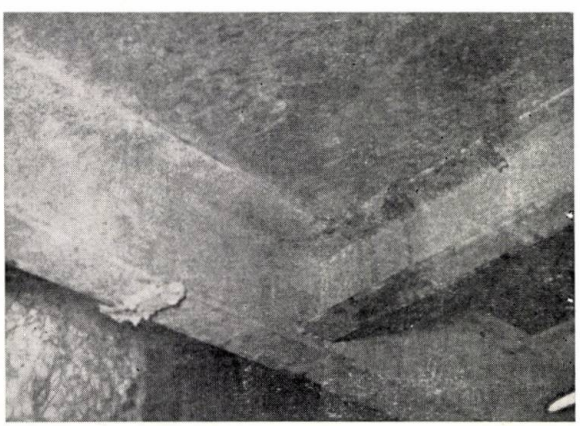


Fig. 1. Îmbinarea grinzilor secundare cu cele principale la un planşeu metalic (instalaţia de acid adipic — secţia manomer Melana).

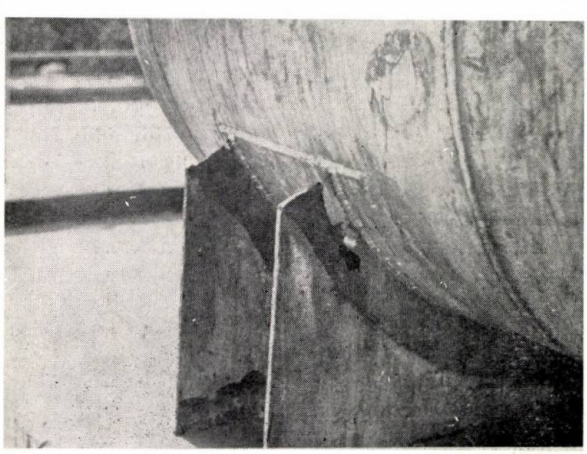


Fig. 2. Diafragmele de la baza unui rezervor (instalaţia de acid adipic — secţia monomer Melana).

Aspecte ale coroziunii sub efort mecanic întîlnite la U.F.S.-Săvineşti

În tehnologia fabricării firelor şi fibrelor sintetice poliamidice şi poliacrilonitrilice mediile de reacţie şi fazele de lucru implică reactanţi puternic corosivi, care generează fenomene de o mare varietate şi complexitate.

Gazele agresive degajate în atmosferă în prezenţa vaporilor de apă formează soluţii deosebit de corosive, care degradează construcţiile metalice exterioare (rezervoare, buncăre, platforme, scări, estacade, coşuri de ventilaţie, hale de fabricaţie). Observaţiile sistematice întreprinse la U.F.S.-Săvineşti au arătat că atacul corosiv se localizează, în special, în zonele cu îmbinări sudate şi în zonele cu eforturi de tracţiune importante (fig. 1, 2).

Determinările efectuate în cadrul laboratorului de toxicologie al U.F.S. Săvineşti au stabilit (prin metoda

absorbției gazelor în lichide) următoarele conținuturi de agenți agresivi din atmosferă:
SO_2: 0,2 3mg/m³, SO_3: 0,1 2,7 mg/m³, NH_3: 0,2 0,5 mg/m³ NO_2 0,1 1mg/m³.

Bioxidul de sulf necorosiv, în absența umidității atmosferice, în contact cu vaporii de apă din atmosferă, formează acidul sulfuros, care chiar la temperaturi obișnuite corodează oțelul: acest lucru se datorează și faptului că solubilitatea bioxidului de sulf în apă este mare (de circa o sută de ori mai mare decît a bioxidului de carbon). Este cunoscut faptul că fierul în atmosferă fără impurități, la temperaturi obișnuite, în prezența oxigenului din aer, se corodează inițial, dar pelicula de produse de coroziune devine în timp protectoare; în schimb, același metal în atmosfera conținînd bioxid de sulf nu formează filme protectoare din produsele de coroziune.

În principiu, acțiunea bioxidului de sulf asupra fierului se desfășoară în trei etape:

— absorbția bioxidului de sulf de către pelicula de apă de pe suprafața fierului cu formarea de acid sulfuric (procesul fiind independent de condițiile exterioare):

$$2SO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2H_2SO_4$$

— formarea sulfatului feros ca rezultat al reacției dintre fier și acidul sulfuric (procesul de coroziune propriu-zis):

$$2Fe + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2O$$

— oxidarea sulfatului feros și transformarea acestuia în rugină ($2FeOOH = Fe_2O_3 \cdot H_2O$) și acid sulfuric (asigurîndu-se continuarea procesului de coroziune):

$$4FeSO_4 + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4FeOOH + 4H_2SO_4$$

Degradările produse de coroziune structurilor metalice aparținînd diverselor secții de fabricație din cadrul U.F.S.-Săvinești impun ca reviziile să se efectueze o dată sau de două ori pe an, ocazie cu care se înlocuiesc elementele distruse, se refac sudurile, se execută protecția anticorosivă; cheltuielile impuse de aceste lucrări se cifrează la fiecare revizie la valori de ordinul sutelor de mii de lei.

Pentru reducerea efectului distructiv al gazelor agresive din atmosferă, la U.F.S.-Săvinești s-au întreprins, printre altele, următoarele măsuri: diluția gazelor agresive prin amestec cu aer curat, reținerea parțială a gazelor nocive la nivelul sursei, evacuarea în atmosferă prin intermediul coșurilor cu înălțime mare, determinarea periodică a conținutului de gaze agresive din atmosferă și sesizarea șefilor de instalații asupra degajărilor nejustificate, încercări sistematice la coroziune în atmosferă industrială ș.a.

Măsurătorile efectuate au confirmat că viteza de coroziune variază în funcție de anotimp (în condiții de iarnă fiind de circa 5—6 ori mai mare decît în timp de vară) și depinde de distanța față de sursă.

Încercări întreprinse la U.F.S.-Săvinești privind coroziunea sub tensiune

Condiții de încercare

Pornind de la necesitatea evaluării cantitative a influenței coroziunii sub stare de efort mecanic asupra reducerii capacității portante a elementelor de rezistență și îmbinărilor metalice exploatate în condiții de agresivitate chimică, s-au întreprins în paralel încercări de laborator și încercări în condiții naturale; primele încercări se efectuează la Institutul politehnic — Iași cu ajutorul a două instalații (cu imersie ciclică — [6] și respectiv cu ceață [9]), iar cele în condiții naturale similare celor din exploatare (încercări care fac obiectul acestui articol) se efectuează la Uzina de fibre sintetice-Săvinești.

Pentru a putea face o comparație și a stabili o eventuală relație de echivalență între rezultatele încercărilor de laborator și cele obținute în atmosferă industrială, s-au programat a fi încercate în aceste două variante epruvete identice în ceea ce privește alcătuirea geometrică, marca oțelului, tipul și nivelul de solicitare mecanică. Epruvetele concepute, proiectate, executate și pretensionate la Institutul politehnic — Iași și destinate a fi încercate în atmosferă industrială la coroziune sub tensiune au fost transportate și amplasate la U.F.S.-Săvinești în una dintre zonele cu degajări importante de gaze agresive. Zona în care au fost dispuse epruvetele aparține secției lactamă (SAS II — Fabrica de oleum) și se caracterizează prin prezența în atmosferă a unui procent mare de bioxid de sulf; s-a ales un singur loc de amplasare, pentru a avea aceleași condiții de mediu agresiv ce influențează procesul de coroziune și a putea face posibilă, în final, comparația datelor experimentale obținute.

În concordanță cu clasificarea factorilor ce intervin în procesele de coroziune sub tensiune prezentată s-a urmărit menținerea constantă pentru tot setul de epruvete amplasate a unui număr relativ mare de factori, pentru a putea urmări variația numai a unor parametri esențiali, a căror influență s-a propus a fi stabilită. Factorii păstrați constanți au fost: marca oțelului, tipul de laminat, starea suprafeței, natura mediului agresiv chiar dacă datorită anotimpului, umidității și poluării atmosferice variabile caracteristicile agentului corosiv nu rămîne constante în timp, influența variației acestora este, însă, aceeași pentru tot setul de epruvete încercate), perioada și durata încercării (circa 6 luni). Factorii variabili, a căror influență se impunea a fi aprofundată, sînt: tipul de efort (încovoiere, întindere, compresiune, forfecare ș.a.), nivelul de solicitare (s-au folosit cinci trepte de solicitare: 0, 500, 1000, 1500, 2200 daN/cm²), marca oțelului (OL 32, OL 37, OL 52), alcătuirea geometrică a elementului și, respectiv, a îmbinării metalice. Pentru studierea influenței acestor factori a fost necesar un număr de 59 de epruvete de dimensiuni relativ mari (l = 1,5 m), în concordanță cu indicația lui M a t t h e i s [12].

Alcătuirea și pretensionarea epruvetelor

Cele 59 de probe supuse încercării în atmosferă industrială la coroziune sub efort mecanic cuprind: 5 epruvete încovoiate din profile laminate la cald cu secțiunea compusă (][), 40 de epruvete încovoiate din profile formate la rece (22 cu secțiunea simplă [și 18 cu secțiunea compusă][) și 14 îmbinări (3 nituite, 6 bulonate, 5 sudate).

Solicitarea de încovoiere (fig. 3) s-a realizat prin asamblarea a cîte două epruvete între care la mijlocul

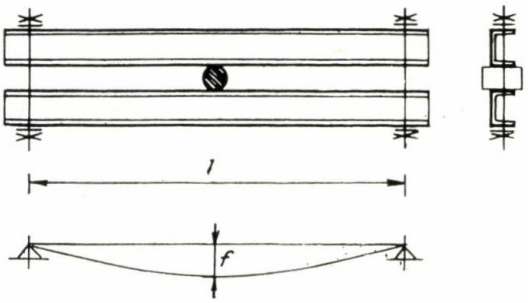


Fig. 3. Schema epruvetelor solicitate la încovoiere.

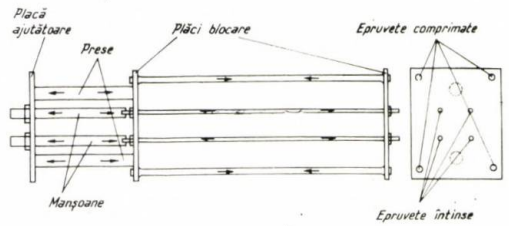


Fig. 4. Schema epruvetelor solicitate axial.

acestora s-a introdus un adaos cilindric metalic, iar la extremităţi buloane; prin strîngerea piuliţelor buloanelor, epruvetele în dreptul secţiunilor de capăt sînt aduse în contact, fiecare epruvetă lucrînd ca o grindă simplu rezemată, avînd săgeata maximă egală cu jumătate din grosimea adaosului respectiv. Utilizînd relaţiile şi notaţiile din cursul de Rezistenţă a materialelor, în funcţie de săgeată, se poate calcula efortul unitar normal:

$$f = \frac{Pl^3}{48\,El} = \frac{Ml^2}{6\,EWh} = \frac{\sigma l^2}{6\,Eh};$$

$$\sigma = \frac{6\,Eh}{l^2} f = \frac{3\,Eh}{l^2} d$$

Solicitarea de întindere şi, respectiv, compresiune (fig. 4) s-a realizat pe principiul precomprimării, utilizîndu-se două prese şi o pompă manuală. Valoarea efortului unitar s-a calculat în funcţie de presiunea indicată de manometru.

Introducerea eforturilor în îmbinări s-a făcut utilizînd procedeul de la solicitări axiale. S-au ales pentru încercare tipurile de îmbinări cel mai des utilizate în construcţii metalice: nituiri (solicitate la forfecare), bulonări (solicitate la forfecare, presiune pe gaură, întindere în tijă), suduri în adîncime şi în relief (solicitate la întindere, respectiv forfecare).

Nivelul de solicitare mecanică a fost verificat prin sondaj, utilizînd tensometria electrică.

Imagini ale epruvetelor (elemente şi îmbinări) amplasate în atmosferă industrială sînt prezentate în figurile 5—9.

Criterii de apreciere

Influenţa coroziunii sub tensiune asupra epruvetelor metalice amplasate în atmosferă industrială la U.F.S.-Săvineşti se va stabili după încheierea experimentărilor prin metode calitative (examinarea cu ochiul liber, observarea la microscopul metalografic, fotografiere), cît şi prin metode cantitative (variaţia greutăţii şi a capacităţii portante).

Criteriul principal de apreciere adoptat este variaţia, în urma solicitării simultane la coroziune şi efort mecanic, a capacităţii portante a elementelor şi îmbinărilor încercate; pentru stabilirea efortului capabil al epruvetelor se utilizează presa universală

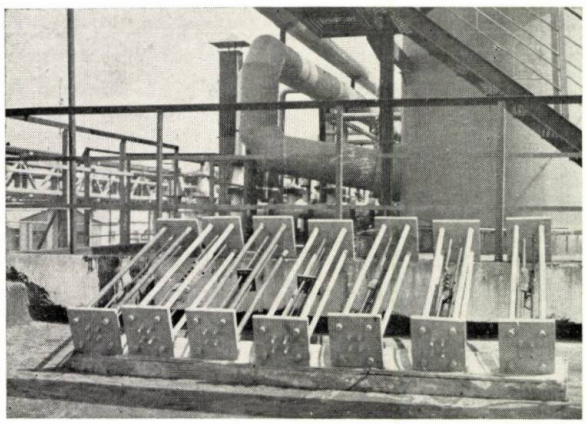


Fig. 5.

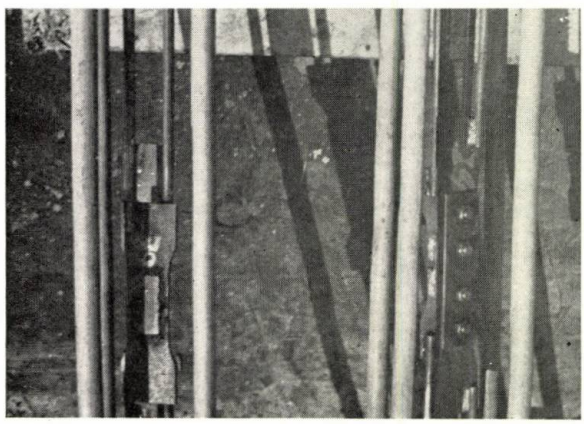


Fig. 6.

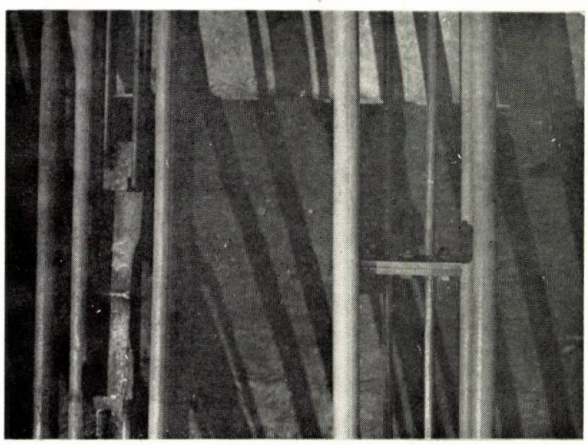


Fig. 5, 6, 7. Amplasarea epruvetelor cu diverse îmbinări (nituite, bulonate, sudate).

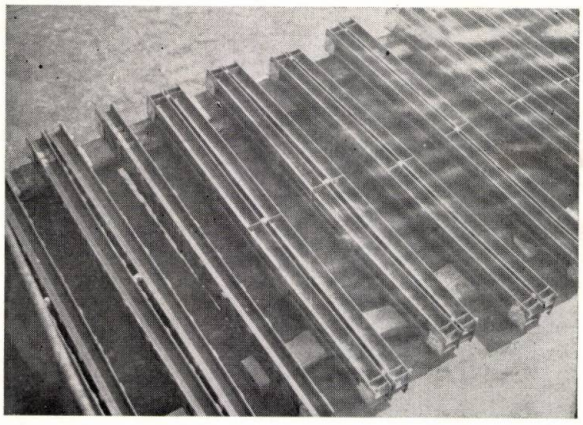


Fig. 8.

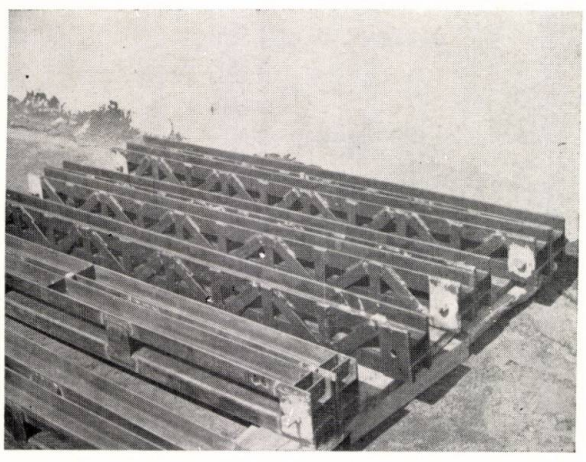


Fig. 8, 9. Amplasarea epruvetelor încovoiate (din profile laminate la cald şi din profile formate la rece).

de încercări, iar pentru cunoaşterea variaţiei acestuia se foloseşte indicele capacităţii portante — i_P exprimat prin relaţia:

$$i_P = \frac{P_i - P_f}{P_i} 100\%,$$

în care P_i şi P_f sînt eforturile capabile ale epruvetei înainte şi după coroziune.

Concluzii

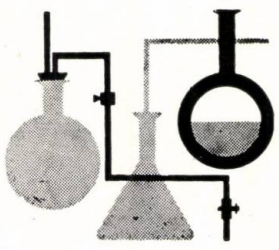
Afectarea elementelor şi îmbinărilor curent utilizate în construcţii metalice exploatate în condiţii de agresivitate chimică impune, pe de o parte, o înţelegere mai largă a sferei de cuprindere a noţiunii de coroziune sub tensiune, iar pe de altă parte o stabilire mai exactă a rolului pe care îl are în acest proces efortul mecanic.

Încercările în atmosferă industrială a unor epruvete metalice tensionate va face posibilă verificarea datelor experimentale obţinute în condiţii de laborator privind influenţa pe care o au asupra coroziunii, factorii referitori la alcătuirea constructivă a elementului sau îmbinării, tipul de efort şi nivelul de solicitare. Studierea acestor factori va putea permite stabilirea unor recomandări utile proiectării, execuţiei şi întreţinerii privind protecţia economică anticorosivă (eventual diferenţiată) a structurilor metalice exploatate în atmosferă corosivă. În acelaşi timp se întrevăd posibilităţi de cunoaştere a influenţei coroziunii superficiale şi interioare asupra stării de eforturi dintr-un element metalic de construcţie.

Rezultatele încercărilor întreprinse şi interpretarea acestora fac obiectul unui articol ulterior.

Bibliografie

1. Addleson, L. The Arhitect Building News, nr. 33, 1967.
2. Althof, Korrosion, nr. 9, 1958.
3. Blom, A., Werkstoffe Korrosion, nr. 4, 1964.
4. Fluture, E m. ş. a. Indreptar pentru construcţii metalice; Ed. tehnică, 1964.
5. Focşa, V., Mihul, A. şi Şerbescu, C. Revista Construcţiilor nr. 2, 1971.
6. Focşa, V., Golgoţiu, T. şi Şerbescu, C. Revista de Coroziune, nr. 1, 1972.
7. Focşa, V. şi Şerbescu, C. Coroziunea elementelor şi structurilor metalice, CDCAS, 1972.
8. Graf, L. Draht, nr. 9, 1958.
9. Golgoţiu, T., Focşa, V., Şerbescu, C. şi Petrea, T. Brevet inovaţie, nr. 148. Institut politehnic — Iaşi.
10. Hagymaş, Gh. ş.a. Coroziunea şi protecţia metalelor, Editura tehnică, 1963.
11. Ivăşcanu, St. Coroziunea şi protecţia anticorosivă, Institut politehnic — Iaşi, 1971.
12. Mattheis, K. Z. Metallkunde, nr. 38, 1947.
13. Meysenburg, C. M. ş.a. Werkstoffe Korrosion, nr. 10, 1968.
14. Moreau, L. Comunicare la Simpozionul de coroziune din Franţa, 1967.
15. Popescu, V. Construcţii metalice, Ed. tehnică, 1963.
16. Şerbescu, C. Revista de Coroziune, nr. 4, 1971.
17. * * * Corrosion et Anticorossion, nr. 3, 1966, p. 116.
18. * * * Coroziunea şi protecţia suprafeţelor (Caiet selectiv IDT, nr. 4, 1965, p. 221).



St. Ivăşcanu, I. Grigoriu şi Fl. Brandrabur

CONTRIBUŢII LA MODELAREA PROCESELOR DE COROZIUNE.

II. Modelarea procesului de oxidare

Procesele de coroziune, ce reprezintă fenomene naturale care tind să readucă metalele în starea lor iniţială (oxizi, cloruri, sulfaţi, etc.), se desfăşoară prin intermediul unor reacţii eterogene a căror cunoaştere calitativă şi cantitativă necesită stabilirea, în primul rînd, a proceselor elementare de transformare şi transfer. Viteza procesului global de coroziune va fi determinată practic, în condiţiile date (termice şi hidrodinamice), de viteza unui singur proces sau a unui număr redus de procese elementare.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat, luînd ca exemplu coroziunea fierului în acid sulfuric, că stabilirea procesului sau a proceselor elementare a căror viteză determină viteza procesului global de coroziune, se poate realiza folosind teoria modelării macrocinetice [2, 3]. Prin modelarea macrocinetică a unui proces de coroziune se înţelege stabilirea procesului-tip din care face parte, apoi procesul sau procesele elementare care în condiţiile date, determină viteza procesului global; în final, se exprimă matematic ecuaţia cinetică a procesului.

Prezenta lucrare îşi propune să extindă teoria modelării macrocinetice şi în cazul oxidării metalelor, folosind pentru verificarea modelelor, rezultatele experimentale obţinute la coroziunea cuprului pur în aer.

Oxidarea metalelor, ca proces de coroziune, este în general un fenomen foarte complex, a cărui reprezentare clară este cu atît mai dificilă cu cît este vorba de metale impure [4].

Se ştie că rezistenţa la oxidare a metalelor se datoreşte formării unui strat de oxid aderent şi puţin permeabil a cărui posibilitate de formare este condiţionată de tensiunea de disociere a oxidului [5]. Dacă aceasta este superioară presiunii parţiale a oxigenului în mediul activ considerat, atunci oxidarea nu are loc (cazul metalelor zise „nobile"). Cînd această tensiune de disociere este sub valoarea presiunii parţiale, metalul se comportă în două feluri:

— oxidul este volatil, iar distrugerea metalului se produce prin volatilizarea acestuia (Mo, Os, etc.);

— oxidul nu este volatil şi metalul se acoperă cu un strat de oxid (majoritatea metalelor). Proprietăţile fizice şi mecanice ale stratului format joacă un rol foarte important în succesiunea fenomenelor. Structura stratului este diferită, după cum volumul oxidului este mai mare sau mai mic decît al metalului care l-a produs.

Ecuaţia caracteristică pentru procesul de oxidare a metalelor în aer se poate scrie astfel:

$$[Me + A''_{1\,[\,]_s}]_s + [O_2 + N_2]_g \rightarrow [Me_m\,O_n + A''_{1\,[\,]_s}]_s + [O_2 + N_2]g \qquad (1)$$

1. Mecanismul procesului

În baza acestor consideraţii oxidarea metalelor se poate desfăşura după următoarele mecanisme:

A. Pe suprafaţa metalului nu se formează o peliculă protectoare. În acest caz, conform schemei din figura 1, mecanismul procesului de coroziune este:

1) transferul oxigenului prin mediul agresiv (fază gazoasă) spre suprafaţa metalului;

2) adsorbţia oxigenului pe suprafaţa metalului;

3) reacţia cristalochimică;

4) desorbţia produşilor de coroziune;

5) transferul produşilor de coroziune de la suprafaţă în faza gazoasă.

Procesul de coroziune reprezintă, pentru cazul menţionat, un proces tip adsorbţie-reacţie-desorbţie, a cărui structură este:

$$-\underset{(1)}{Tr \cdot O_2}\ f \cdot g \cdot \rightarrow \underset{(2)}{Ads \cdot O_2} \rightarrow \text{reacţia cristalochimică} \rightarrow \text{desorbţia produşilor de } \underset{(4)}{\text{coroziune}} \rightarrow \underset{(5)}{\text{tr. prod. de}} \underset{(3)}{\text{coroziune}} \rightarrow$$

Ecuaţiile diferenţiale ale modelelor macrocinetice sînt:

a. Pentru modelul macrocinetic de transfer prin faza gazoasă (procesele 1 şi 5):

$$-\frac{dn_{O_2}}{S d\tau} = K^g_{tr\,O_2} \cdot C^g_{O_2} \qquad (2)$$

respectiv:

$$-\frac{dn_{A'}}{S \cdot d\tau} = K^g_{tr\,A_1'}\left(C^{S_f}_{A_1} - C^{g\,\prime}_{A_1}\right) \qquad (3)$$

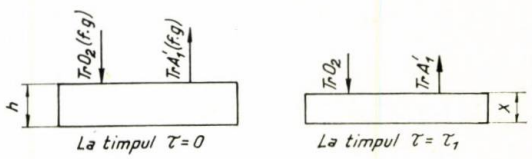


Fig. 1. Mecanismul procesului de coroziune cînd nu se formează pelicule protectoare.

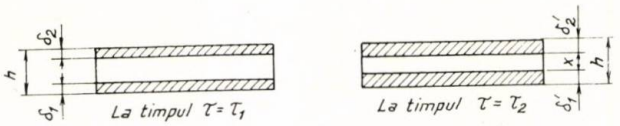


Fig. 2. Mecanismul procesului de coroziune cu formarea peliculei protectoare.

unde S este suprafața de contact a metalului cu aerul, iar A' reprezintă produsul de coroziune volatil.

Dacă procesul de coroziune se desfășoară după modelul macrocinetic, transferul prin faza gazoasă, factorii care influențează viteza globală sînt: viteza de deplasare a fazei gazoase, mărimea suprafeței de contact dintre fazele reactante, forma și structura suprafeței.

b. Pentru modelul macrocinetic de transformare (procesele 2,3 și 4):

$$(-r_{Me}) = \frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Me}} K_r (Co_2)^p \tag{4}$$

În acest caz, viteza globală a procesului este influențată de temperatură, de concentrația fazei gazoase în oxigen, precum și de concentrația produșilor volatili de coroziune din faza gazoasă.

B. Pe suprafața metalului se formează o peliculă protectoare.

În conformitate cu schema din figura 2, mecanismul procesului este:

1) transferul O_2 prin faza gazoasă;
2) transferul O_2 prin peliculă;
3) adsorbția O_2 pe suprafața de reacție;
4) reacția cristalochimică;
5) formarea și creșterea de germeni de oxizi.

Pentru acest caz, procesul-tip este adsorbție-reacție-formarea și creșterea de germeni avînd următoarea structură:

$$\rightarrow \underset{(1)}{\text{Tr. } O_2 \text{ f. g.}} \rightarrow \underset{(2)}{\text{Tr. } O_2 \text{ peliculă}} \rightarrow \underset{(3)}{\text{Ads. } O_2} \rightarrow \underset{(4)}{\text{reacția cristalochimică}} \rightarrow \underset{(5)}{\text{formarea și creșterea de germeni}} \rightarrow$$

Ecuațiile diferențiale ale modelelor macrocinetice pentru procesul de transfer prin faza gazoasă și de transformare sînt identice cu cele din cazul „A", iar pentru modelul macrocinetic pentru transferul oxigenului prin peliculă ecuația diferențială are forma:

$$-\frac{dn_{O_2}}{S \cdot d\tau} = D^*_{O_2} \frac{\partial c_{O_2}}{\partial X} \tag{5}$$

În acest ultim caz, viteza globală este influențată de grosimea și structura peliculei.

2. Modelarea matematică a procesului

Coroziunea cuprului în aer se poate descrie prin ecuația:

$$[Cu]_s + [O_2 + N_2]_g \rightarrow [CuO + Cu_2O]_s + [O_2 + N_2]_g \tag{6}$$

iar reacțiile posibile sînt:

$$Cu + 1/2\ O_2 \rightleftarrows CuO \tag{7}$$
$$2\,Cu + 1/2\ O_2 \rightleftarrows Cu_2O \tag{8}$$

Întrucît ambele reacții sînt posibile pînă la temperatura de 800°C, pelicula protectoare va fi formată atît din CuO, cît și din Cu_2O [6].

Pentru trecerea de la modelele macrocinetice la modelele matematice se folosește modelul plăcii [7]. Definind viteza de coroziune (de consum) a cuprului:

$$(-r_{Cu}) = \frac{dn_{Cu}}{S\,d\tau} \tag{9}$$

și considerînd proba de cupru pur, se obține:

$$n_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{\overline{X}^0_{Cu}\, m_{[]s}}{M_{Cu}} = \rho^*_{Cu} \cdot V_{[]s} \tag{10}$$

Înlocuind ecuația (10) în (9) se obține mai departe:

$$\rho^*_{Cu} \frac{dV_{[]s}}{S \cdot d\tau} = (-r_{Cu}) \tag{11}$$

Întrucît $V_{[]s} = S \cdot x$, rezultă:

$$\rho^*_{Cu} \frac{dx}{d\tau} = (-r_{Cu}) \tag{12}$$

Definind gradul de transformare a cuprului identic cu gradul de coroziune a plăcii, se obține:

$$\eta_{Cu} = \eta_{[]s} = \eta = \frac{V^0_{Cu} - V_{Cu}}{V^0_{Cu}} = \frac{V^0_{[]s} - V_s}{V^0_{[]s}} = + \frac{S \cdot h - S \cdot x}{S \cdot h} = \frac{h - x}{h} \tag{13}$$

a. *Modelul matematic pentru modelul macrocinetic-proces de transformare*

Înlocuind modelul macrocinetic (4) în ecuația modelului matematic (11), se obține:

$$\rho^*_{Cu} \frac{dx}{d\tau} = \frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}} K_r (Co_2)^p \tag{14}$$

$$d\tau = -\frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}} \rho^*_{Cu} \frac{1}{K_r \cdot (C_{O_2})^p} dx \tag{15}$$

Deoarece $dx = -h d\eta$ și înlocuind în ecuația 15 se obține:

$$d\tau = \frac{\nu_{O_2} \cdot \rho^*_{Cu} \cdot h}{\nu_{Cu} \cdot K_r (Co_2)^p} d\eta \tag{16}$$

și:

$$\tau = \int_0^{\eta} \frac{\nu_{O_2} \cdot \rho^*_{Cu} \cdot h}{\nu_{Cu} \cdot K_r \cdot (Co_2)^p} d\eta \tag{17}$$

Considerînd concentrația O_2 în faza gazoasă constantă în timpul desfășurării procesului de coroziune și $m = 1$, se obține:

$$\tau = \rho^*_{Cu} \frac{\nu_{O_2} h}{\nu_{Cu} \cdot K_r \cdot Co_2} \eta \tag{18}$$

Prin integrarea ecuației (15) în aceleași condiții, se obține:

$$\tau = -\rho^*_{Cu} \frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu} \cdot K_r \cdot Co_2} \int_h^x dx \tag{19}$$

$$\tau = \rho^*_{Cu} \frac{\nu_{O_2} \cdot (h - x)}{\nu_{Cu} \cdot K_r \cdot Co_2} \tag{20}$$

Timpul maxim de consum al plăcii ($\eta = 1$) se calculează cu relația:

$$\tau = \rho^*_{Cu} \frac{\nu_{O_2} \cdot h}{\nu_{Cu} \cdot K_r \cdot Co_2} \tag{21}$$

b. *Modelul matematic pentru modelul macrocinetic-transferul O_2 prin faza gazoasă*

Introducînd ecuaţia modelului macrocinetic (2) în ecuaţia modelului matematic (11) se obţine:

$$\rho^*_{Cu}\frac{dx}{d\tau} = -\frac{\nu_{O_2}}{\upsilon_{Cu}} \cdot K^g_{tr\,O_2} \cdot C^g_{O_2} \tag{22}$$

$$d\tau = -\frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}}\rho^*_{Cu}\frac{dx}{K^g_{tr\,O_2}\cdot C^g_{O_2}} \tag{23}$$

Întrucît $x = -h d\eta$, ecuaţia (23) devine:

$$d\tau = \frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}}\rho^*_{Cu}\frac{h}{K^g_{tr\,O_2}\cdot C^g_{O_2}}d\eta \tag{24}$$

Prin integrarea ecuaţiilor (23) şi (24), considerînd C_{O_2} = const. în timpul desfăşurării procesului de coroziune se obţine:

$$\tau = \frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}}\rho^*_{Cu}\frac{h-x}{K^g_{tr\,O_2}\cdot C^g_{O_2}} \tag{25}$$

$$\tau = \frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}}\rho^*_{Cu}\frac{h}{K^g_{tr\,O_2}\cdot C^g_{O_2}}\cdot\eta \tag{26}$$

c. *Modelul matematic pentru modelul macrocinetic-transferul O_2 prin crustă*

Introducînd ecuaţia modelului macrocinetic (5), în ecuaţia modelului matematic (11) şi înlocuind dn_{Cu} cu $\frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}}\cdot dn_{O_2}$, se obţine:

$$-\frac{\nu_{O_2}\cdot dn_{O_2}}{\nu_{Cu}\cdot S\cdot d\tau} = D^*_{O_2}\frac{dC_{O_2}}{dx} \tag{27}$$

Considerînd debitul molar al oxigenului către suprafaţa de reacţie constant $\left(\frac{dn_{O_2}}{dx} = \text{const.}\right)$, prin integrare se obţine:

$$-\frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}}\frac{dn_{O_2}}{d\tau}\int_h^x dx = D^*_{O_2}\cdot S\cdot\int_{C^g_{O_2}}^{C^S_{O_2}} dC_{O_2} \tag{28}$$

$$-\frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}}\frac{dn_{O_2}}{d\tau}(h-x) = -D^*_{O_2}\cdot S\cdot\Delta C_{O_2} \tag{29}$$

iar mai departe,

$$\frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}}\rho^*_{Cu}\frac{dx}{d\tau}(h-x) = -D^*_{O_2}\cdot\Delta C_{O_2} \tag{30}$$

Prin integrare, considerînd ΔC_{O_2} = ct., rezultă:

$$\tau = \frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}}\rho^*_{Cu}\frac{1}{D^*_{O_2}\cdot\Delta C_{O_2}}\left[\frac{x^2}{2} - hx + 0{,}5\cdot h^2\right] \tag{31}$$

Înlocuind în ecuaţia (30), $dx = -h d\eta$, se obţine:

$$\frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}}\rho^*_{Cu}\,h^2\cdot\eta\frac{d\eta}{d\tau} = D^*_{O_2}\cdot\Delta C_{O_2} \tag{32}$$

Prin integrarea ecuaţiei (32) rezultă:

$$\eta^2 = \frac{\nu_{Cu}\cdot 2D^*_{O_2}\cdot\Delta C_{O_2}}{\nu_{O_2}\cdot\rho^*_{Cu}\cdot h^2}\cdot\tau \tag{33}$$

$$\tau_0 = \frac{\nu_{O_2}\cdot\rho^*_{Cu}\cdot h^2}{\nu_{Cu}\cdot 2\cdot D^*_{O_2}\cdot\Delta C_{O_2}} \tag{34}$$

3. Partea experimentală

Cercetarea experimentală a macrocineticii procesului de coroziune a cuprului pur s-a realizat într-un cuptor cu bare de silită, în care probele cu dimensiunile de $36\times 9{,}7\times 2{,}5$ mm au fost păstrate la temperaturi constante (600, 700, 735 şi 800°C) şi durate de timp variabile.

În prealabil, probele au fost curăţate cu hîrtie metalografică de fineţe diferită, au fost decapate în soluţii de H_2SO_4 5% şi apoi uscate în etuvă.

Viteza procesului de coroziune s-a determinat prin pierderile în greutate. În acest scop, probele scoase din cuptor au fost răcite într-un exicator; în urma procesului de coroziune s-a format o crustă care s-a dizolvat într-o soluţie de H_2SO_4 5%. Probele au fost uscate şi apoi cîntărite. Din diferenţa maselor iniţiale şi finale ale probelor s-au determinat gradele de transformare (coroziune) a cuprului.

Curbele cinetice obţinute sînt prezentate în figurile 3 şi 4.

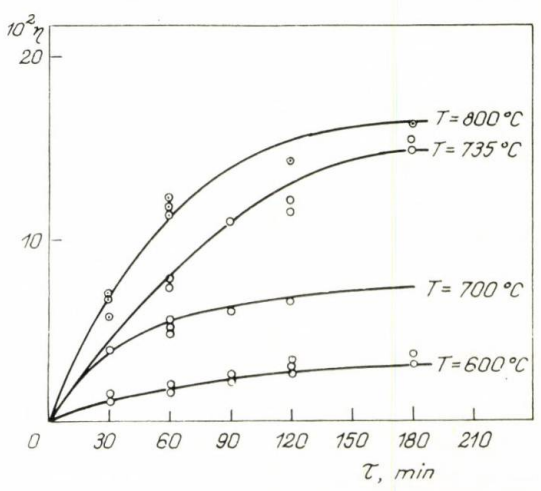


Fig. 3. Variaţia gradului de transformare a cuprului în oxizi în funcţie de timp şi temperatură.

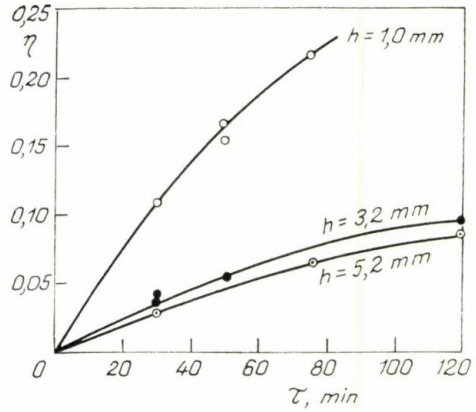


Fig. 4. Variaţia gradului de transformare a cuprului în oxizi, în funcţie de timp şi grosimea iniţială a probelor.

4. Interpretarea rezultatelor experimentale

Rezultatele experimentale au fost interpretate folosind două metode: cercetarea influenței specifice a principalilor parametri asupra vitezei globale a procesului (temperatura, grosimea probei) și metodele diferențiale și integrale.

Prima metodă a constat în cercetarea influenței temperaturii și a grosimii inițiale a probelor asupra vitezei globale a procesului de coroziune. Analiza curbelor cinetice din figura 3 arată o influență sensibilă a temperaturii asupra vitezei procesului. Din figura 4 rezultă, de asemenea, o influență mai redusă a grosimii inițiale a probei asupra vitezei globale de coroziune, la grosimi mici.

Pentru stabilirea influenței specifice a temperaturii s-a folosit metoda secțiunilor orizontale [8] în diagrama $\eta - \tau$ și s-a trasat grafic dependența $\log 1/\tau - 1/T$, prezentată în figura 5.

Analiza acestora arată că dependența $\log 1/\tau - 1/T$ este liniară pentru toate gradele de transformare obținute. Acest fapt duce la concluzia că în intervalul de temperatură cercetat procesul se desfășoară după un singur mecanism. Din pantele dreptelor s-a calculat

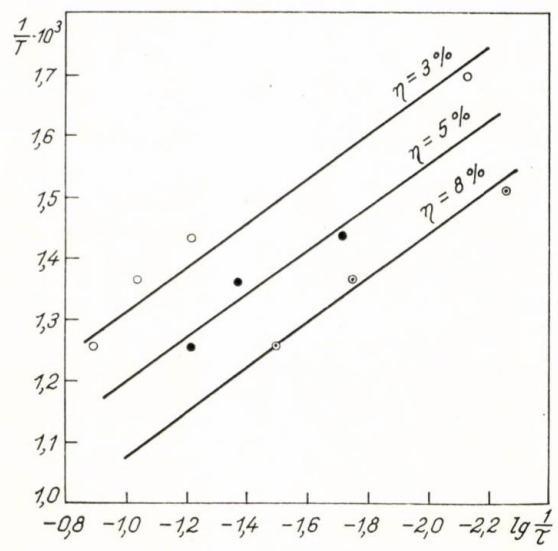


Fig. 5. Diagrama $\log 1/\tau - 1/T$.

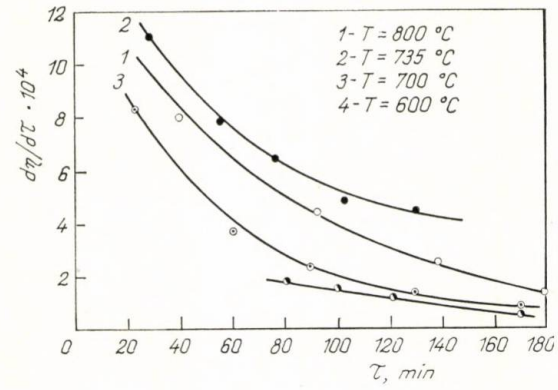


Fig. 6. Diagrama $\frac{d\eta}{d\tau} - \tau$ pentru $h = 2{,}5$ mm.

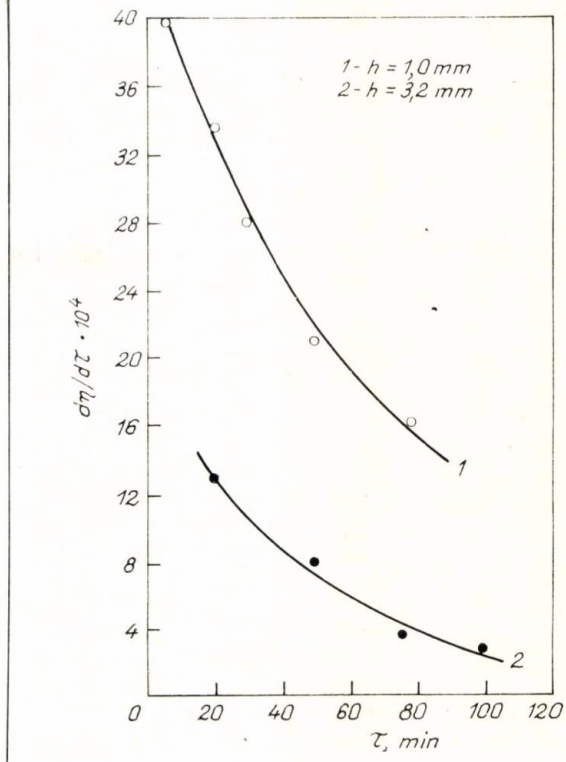


Fig. 7. Diagrama $\frac{d\eta}{d\tau} - \tau$ pentru $T = 800°C$.

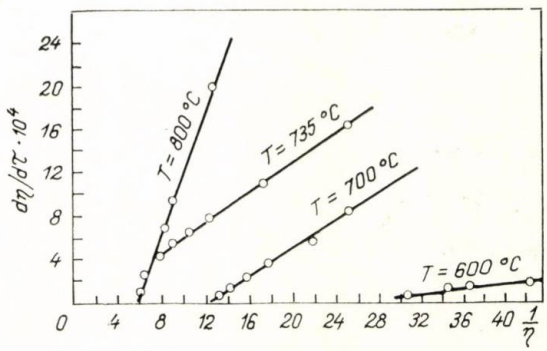


Fig. 8. Diagrama $\frac{d\eta}{d\tau} - \frac{1}{\eta}$ pentru $h = 2{,}5$ mm.

energia aparentă de activare. Această valoare a energiei de activare de 13,600 cal/mol nu dă indicații certe asupra mecanismului procesului (fie numai un proces de transfer sau de transformare, fie un proces combinat de transfer-transformare).

Rezultatele experimentale au fost interpretate și prin metodele diferențială și integrală. Metoda diferențială constă în trasarea graficelor corespunzătoare ecuațiilor diferențiale ale modelelor matematice, astfel încît dependența să poată fi exprimată printr-o dreaptă. Metoda integrală constă în trasarea graficelor corespunzătoare ecuațiilor integrale ale modelelor matematice, astfel încît dependența să poată fi exprimată, de asemenea, printr-o dreaptă. În figurile 6 și 7 sînt trasate diagramele corespunzătoare ecuației diferențiale pentru modelul macrocinetic pentru transferul O_2 prin faza gazoasă (23).

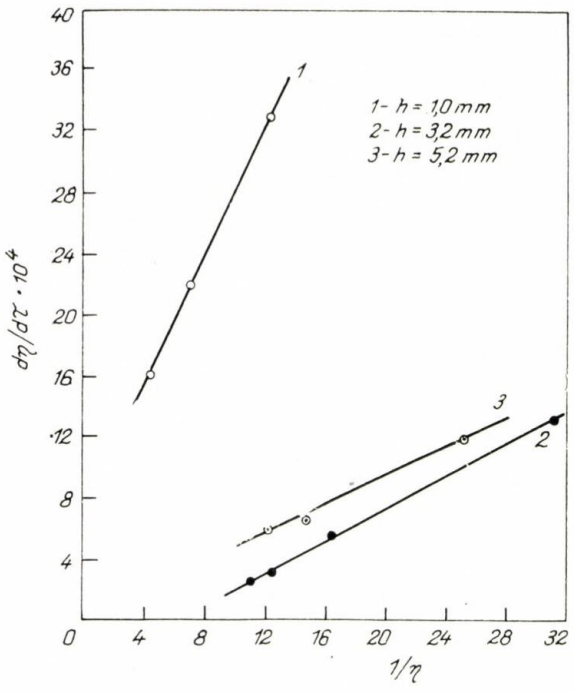


Fig. 9. Diagrama $\frac{d\eta}{d\tau} - \frac{1}{\eta}$ pentru $T = 800°C$.

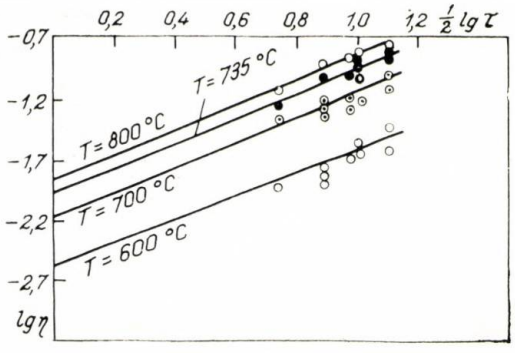


Fig. 10. Diagrama $\log \eta - 1/2 \log \tau$ pentru $h = 2,5$ mm.

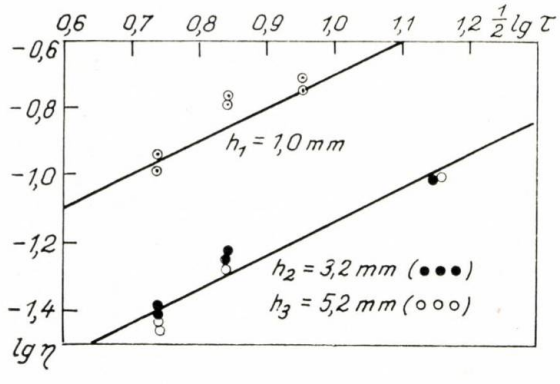


Fig. 11. Diagrama $\log \eta - 1/2 \log \tau$ pentru $T = 800°C$.

Dependența specifică pentru modelul diferențial-proces de transformare (16) este aceeași cu a procesului de transfer a O_2 prin faza gazoasă; ecuațiile diferă prin constantele de viteză ($K^q_{tr.O_2}$, K_r).

Analiza diagramelor din figurile 6 și 7 arată că și cele două modele macrocinetice nu sînt verificate prin metoda diferențială, în condițiile de experimentare.

În figurile 8 și 9 sînt trasate diagramele corespunzătoare ecuației diferențiale pentru modelul macrocinetic pentru transferul O_2 prin crustă (32).

Analiza diagramelor din figurile 8 și 9 arată o bună verificare a modelului diferențial pentru modelul macrocinetic pentru transferul O_2 prin crustă.

Conform ecuațiilor integrate pentru modelele macrocinetice, transferul O_2 prin faza gazoasă și proces de transformare (26 și 18), dependențele specifice trasate în diagrama $\eta - \tau$ sînt reprezentate prin drepte care trec prin origine. Datele experimentale prezentate sub forma curbelor cinetice $\eta - \tau$ din figurile 3 și 4, arată că modelele integrale nu sînt verificate în condițiile de experimentare.

Conform ecuației integrate (33), dependența specifică metodei integrale pentru modelul macrocinetic pentru transferul O_2 prin crustă se reprezintă în diagramele $\log \eta - \log \tau$.

În figurile 10 și 11 sînt prezentate diagramele corespunzătoare dependenței specifice metodei integrale pentru modelul macrocinetic pentru transferul O_2 prin crustă.

Analiza diagramelor din figurile 10 și 11 arată o bună verificare a modelului macrocinetic pentru transferul O_2 prin crustă, prin metoda integrală.

Deci, în condițiile de experimentare, procesul de coroziune a cuprului în aer este descris de modelul macrocinetic pentru transferul O_2 prin crusta de oxizi formată.

Folosind diagrama din figura 10 și ecuația (33), s-au stabilit ecuațiile cinetice ale procesului prezentate în tabela 1 ($h = 2,5$ mm).

Mai departe, considerînd $\frac{\nu_{O_2}}{\nu_{Cu}} = 0,5$, respectiv

Tabela 1

Temperatura, °C	Ecuația cinetică
600	$\tau = 4,956 \cdot 10^6 \cdot \eta^2$
700	$\tau = 1,008 \cdot 10^6 \cdot \eta^2$
735	$\tau = 2,730 \cdot 10^5 \cdot \eta^2$
800	$\tau = 1,560 \cdot 10^5 \cdot \eta^2$

Tabela 2

h = 2,5 mm

Temperatura, °C	τ_0, s	$D^*_{O_2}$, $\frac{m^3}{s}$
600	$4,956 \cdot 10^6$	$5,74 \cdot 10^{-9}$
700	$1,008 \cdot 10^6$	$42,3 \cdot 10^{-9}$
735	$2,73 \cdot 10^5$	$160,0 \cdot 10^{-9}$
800	$1,56 \cdot 10^5$	$299,6 \cdot 10^{-9}$

crusta formată numai din CuO, s-au calculat valorile coeficienţilor de transfer ai O_2 prin crustă şi valorile timpului maxim de coroziune a probelor, prezentate în tabela 2.

Concluzii

1. S-au stabilit modelele macrocinetice pentru procesele de coroziune a metalelor în aer, cu formare de oxizi, luîndu-se în consideraţie cazurile cînd se formează o peliculă protectoare şi cînd aceasta nu se formează.

2. Pentru stabilirea modelelor matematice ale unui asemenea proces, s-a cercetat experimental macrocinetica procesului de coroziune în aer la temperaturi ridicate a cuprului.

3. S-au stabilit ecuaţiile diferenţiale şi integrale ale modelelor matematice, pentru modelele macrocinetice posibile.

4. Rezultatele experimentale au fost interpretate folosind metoda influenţei specifice a parametrilor principali (temperatură, grosimea plăcii) asupra vitezei globale a procesului şi prin metodele diferenţiale şi integrale.

5. Interpretarea rezultatelor prin cele două metode a dus la concluzia că viteza procesului de coroziune a cuprului în aer, la temperaturi ridicate, este determinată de viteza procesului de transfer a O_2 prin pelicula formată.

6. S-au stabilit ecuaţiile cinetice ale procesului şi s-au calculat mărimile: coeficientul de transfer a O_2 prin pelicula de oxizi ($D^*_{O_2}$) şi timpul de consum al plăcii (τ_0).

NOTAŢII

$A''_{1\,[]_S}$ — impurităţi din placa de cupru sub formă de fază solidă;

$n_{A'_1}$, n_{O_2} — numărul de moli de produse de reacţie, respectiv numărul de moli de oxigen;

S — suprafaţa de contact metal — aer;

$K^g_{tr.\,O_2}$ — coeficientul de transfer al oxigenului prin faza gazoasă;

$C^S_{A'_1}$, $C^g_{A'_1}$ — concentraţiile produşilor de reacţie pe suprafaţa de reacţie, respectiv în volumul fazei gazoase;

τ — timpul;

$C^g_{O_2}$, $C^S_{O_2}$ — concentraţia oxigenului în faza gazoasă, respectiv pe suprafaţa de reacţie;

$-r_{Me}$ — viteza reacţiei chimice;

ν_{O_2}, ν_{Cu} — coeficienţii stoichiometrici din reacţia chimică de oxidare;

K_r — constanta vitezei reacţiei chimice de oxidare;

p — ordin de reacţie;

$D^*_{O_2}$ — coeficientul de difuziune a oxigenului prin pelicula de oxizi formată.

$\overline{X}^0_{Cu}$ — fracţiunea de masă a cuprului în proba iniţială;

$m_{[]_S}$, $V_{[]_S}$ — masa, respectiv volumul fazei solide (al plăcii) la un moment dat;

$V^0_{[]_S}$ — Volumul fazei solide în momentul iniţial;

ρ^*_{Cu} — densitatea molară a cuprului, moli/m³;

η_{cu}, $\eta_{[]_S}$ — gradul de transformare (de coroziune) al cuprului, respectiv al fazei solide;

h — grosimea iniţială a probei;

x — grosimea probei la un anumit moment;

τ_0 — timpul de consum al plăcii.

Bibliografie

1. Ivăşcanu, St. şi Grigoriu, I. Revista de coroziune 1, nr. 4, 1971, p. 214.
2. Calistru, C. şi Leonte, C. Ind. Ch. Belge. C. Rendus du XXXVI Congres Int. de Ch. Ind. **32**, nr. 1, 1967, p. 756.
3. Calistru, C. şi Leonte, C. Tehnologia substanţelor anorganice Ed. didactică şi pedagogică, 1972.
4. Hagymaş, Gh., Firoiu, C. şi Radovici, O. Coroziunea şi protecţia metalelor, Ed. tehnică, 1963.
5. * * * Oţeluri inoxidabile, oţeluri refractare. Centrul de documentare şi publicaţii tehnice al Industriei Metalurgice, 1970, p. 449.
6. * * * Tehnologii moderne în industria acidului sulfuric. Centrul de documentare al industriei Chimice şi petroliere, 1965 p. 26.
7. Levenspiel, D. Tehnica reacţiilor în ingineria chimică Ed. tehnică, 1967.
8. Grigoriu, I. şi Ivăşcanu, St. Metalurgia, **23, 2, 1971**, p. 560, a **23, 9, 1971**, p. 560–564.

CRONICĂ

Unităţi ale industriei chimice fruntaşe pe capitală în mişcarea de invenţii, inovaţii şi raţionalizări.

Consiliul municipal al sindicatelor-Bucureşti a organizat o adunare generală festivă a cercurilor de inovatori din Capitală. Cu acest prilej s-a făcut bilanţul activităţii în acest domeniu pe anul 1972 şi s-au acordat premii cercurilor fruntaşe. Scopul concursului de inovaţii între cercurile inovatorilor este de a mobiliza toţi inventatorii, inovatorii şi raţionalizatorii la dezvoltarea continuă a mişcării de inovaţii, de a atrage la această activitate de masă cît mai mulţi muncitori, maiştri, tehnicieni şi ingineri, şi sporirea contribuţiei acestora la îndeplinirea şi depăşirea sarcinilor de plan şi a angajamentelor luate de colectivele unităţilor economice. Acest scop a fost atins în mare măsură în anul 1972, dovadă grăitoare fiind bilanţul rodnic al realizărilor. În Bucureşti, au fost aplicate în producţie, anul trecut, 1807 inovaţii care au adus o contribuţie deosebită la creşterea productivităţii muncii, la extinderea mecanizării şi automatizării, la autodotarea întreprinderilor. Din calculele făcute reiese că economiile postcalculate generate de inovaţiile aplicate în întreprinderile economice din Capitală, se ridică la circa 500 mil. lei.

Activitatea celor 200 de cercuri de inovatori din municipiul Bucureşti a contribuit la extinderea la alte unităţi ale Capitalei a 680 de inovaţii şi la generalizarea în ţară a peste 900 de inovaţii. Printre realizările importante s-a remarcat şi obţinerea unui nou grup de coloranţi la Întreprinderea de medicamente şi coloranţi „SINTOFARM" cu o eficienţă economică de circa 2 mil. lei. Pentru activitatea deosebită din anul 1972, titlul şi diploma de „Cerc al inovatorilor fruntaşi pe municipiul Bucureşti" s-a atribuit în ordinea următoare:

locul I — Întreprinderea de lacuri şi vopsele „POLICOLOR";

locul II — Întreprinderii de aparate de măsură şi control-Otopeni;

locul III — Uzinei „23 August" şi Fabricii de confecţii şi tricotaje — Bucureşti.

Concursul de inovaţii dintre cercurile inovatorilor bucureşteni continuă şi în acest an avînd o serie de obiective importante dintre care subliniem: folosirea intensivă a capacităţilor de producţie; scurtarea duratei de atingere a parametrilor proiectaţi; lărgirea bazei de materii prime, prin folosirea resurselor interne şi a înlocuitorilor; sporirea productivităţii muncii prin extinderea mecanizării, automatizării; perfecţionarea tehnologiilor de fabricaţie; asimilarea de produse noi; ridicarea nivelului calitativ al produselor; realizarea investiţiilor etc.

◇ ◇ ◇

Teodora Smigelschi

Protecţia căilor respiratorii. Studiu privind realizarea unui cartuş filtrant polivalent

1. Date generale ale problemei

Evoluţia rapidă şi diversificarea industriei chimice româneşti determină folosirea ca materii prime, intermediare sau finite a unor produse chimice care au efect nociv asupra organismului uman. Aceste substanţe toxice, în diferitele faze ale proceselor de fabricaţie, pot ajunge în atmosfera locurilor de muncă, constituind un pericol pentru personalul de deservire a instalaţiilor.

În condiţii industriale, acţiunea substanţelor nocive asupra organismului uman este determinată, în primul rînd, de posibilitatea pătrunderii şi absorbţiei toxicului în organism. Calea de pătrundere influenţează atît gradul de toxicitate, cît şi caracterul acţiunii substanţei respective. În general, toxicitatea este cu atît mai mare cu cît calea de pătrundere asigură o trecere mai rapidă a toxicului în circulaţia generală.

Din acest punct de vedere, calea respiratorie rămîne cea mai importantă, pătrunderea toxicelor pe această cale fiind foarte frecventă în intoxicaţiile profesionale [1, 2, 6].

Prin calea respiratorie se absorb atît toxicele gazoase şi substanţe lichide cu tensiune de vapori apreciabilă, cît şi particule fine solide sau lichide în suspensie în aer (aerosoli, fumuri, ceaţă, pulberi). Pătrunzînd în plămîni, toxicele trec repede în vasele pulmonare, datorită unor mari suprafeţe de contact (la un om adult această suprafaţă reprezintă de 40—50 ori suprafaţa totală externă a corpului) şi apoi în curentul circulator, difuzînd în tot organismul şi provocînd intoxicaţii cronice sau acute.

În timpul desfăşurării activităţii, proporţional cu efortul fizic depus, ventilaţia pulmonară se intensifică de la 6—8 l/min cît este în repaus, la 15—20 l/min în timpul muncii medii, putînd atinge valori de 50—100 l/min pentru munci grele, determinînd inhalarea unei cantităţi mărite de substanţă toxică [2].

Măsurile luate pentru prevenirea acestor pericole trebuie să aibă ca scop evitarea pe cît posibilă a contactului muncitorului cu substanţa nocivă.

Începînd cu o bună proiectare a clădirilor, şi instalaţiilor (amplasarea instalaţiilor de sinteză în aer liber), etanşeizarea lor, mecanizarea şi automatizarea proceselor de producţie, înlocuirea unor substanţe cu nocivitate mare cu altele cu nocivitate scăzută, instruirea muncitorilor operatori şi ventilarea locurilor de muncă, folosind toate mijloacele destinate ventilaţiei generale-captare, evacuare, filtrare şi neutralizare a poluanţilor — toate aceste măsuri sînt menite să evite posibilitatea intoxicării sau accidentării muncitorilor.

Cu toate acestea, trebuie admis că există încă foarte multe cazuri în care folosirea acestor măsuri la nivelul necesar asigurării protecţiei este deosebit de dificilă din punct de vedere tehnic, costisitoare şi uneori chiar imposibilă. În plus, există încă foarte multe cazuri cînd la punerea în funcţiune a unor noi procedee tehnologice instalaţia se poate defecta, determinînd emanarea bruscă a unei cantităţi de gaze cu vapori toxici. Lucrările de intervenţie pentru remedierea unor defecţiuni nedorite pot constitui, de asemenea, cazuri de accidentare destul de frecvente, atunci cînd măsurile de prevenire nu sînt luate sau nu sînt eficace.

Evident, apariţia multor din aceste situaţii se datoreşte faptului că metodele obişnuite de control şi detecţie pentru substanţele nocive din atmosferă sînt fie neutilizate, fie improprii. O condiţie importantă, este deci, aceea ca, prin determinări sistematice, efective şi periodice, să se stabilească concentraţiile substanţelor nocive la locurile de muncă, în scopul urmăririi menţinerii unui nivel inferior concentraţiei maxime admisibile, prevăzut de Normele republicane de protecţie a muncii [3, 4].

Ca urmare, în toate aceste cazuri, în care protecţia colectivă nu se poate realiza, ori nu este eficientă se impune aplicarea măsurilor de protecţie individuală a căilor respiratorii, utilizîndu-se în acest scop diferite dispozitive de protecţie respiratorie. Dintre acestea, un loc important, în special pentru protecţia personalului din industria chimică, îl ocupă măştile contra gazelor, cu elemente filtrante.

Partea activă a dispozitivelor pentru protecţia căilor respiratorii de tip filtrant o constituie elementul filtrant, care are rolul de a purifica aerul inspirat, prin reţinerea substanţelor nocive conţinute în atmosfera de lucru.

Elementul filtrant se racordează la masca propriu-zisă, fie prin intermediul unui tub de legătură, fie prin îmbinare directă. Fixarea directă este mai comodă, fiind însă subordonată stabilităţii măştii pe figură, respectiv modului de fixare şi de etanşare. Fixarea prin intermediul tubului de legătură racord, deşi autorizează utilizarea unor elemente filtrante mai mari, care oferă deci un grad de protecţie mai ridicat, este greoaie şi incomodă, în special în cazul efectuării unor mişcări bruşte de către purtător. Acesta este motivul pentru care se observă din ce în ce mai mult

tendința de a se utiliza elemente filtrante de gabarite mai mici, îmbinate direct la fața de mască.

Filtrul propriu-zis are ca scop reținerea substanțelor toxice conținute în atmosferă. Această filtrare, cum este denumită, se poate face pe cale chimică (chemosorbție), fizică (adsorbție), mecanică sau catalitică. Utilizarea elementelor filtrante este legată de îndeplinirea a două condiții de bază (de altfel și cele mai frecvente) legiferate prin normele de protecție din toate țările, și anume:

— aerul să conțină un minim de oxigen de 16—17% (în volume);

— aerul să nu conțină o cantitate de substanță nocivă mai mare de 2%, limită peste care se produce o epuizare rapidă a filtrului [5, 6].

Într-o formulare generală, dispozitivele de tip filtrant se folosesc numai în situația în care se poate prevedea dinainte felul noxelor din atmosferă, gradul pericolului, ca, de exemplu, la instalații chimice plasate în aer liber sau spații bine aerisite, (la care pot apărea, datorită unor mici defectări, sau locuri de prelingere, concentrații relativ scăzute de gaze și vapori toxici), la lucrări de curățire sau la operații de intervenții de scurtă durată (15—20 min.) [15].

Aparent simple, dispozitivele filtrante prezintă un grad destul de ridicat de complexitate a dimensionării, organizării interioare și atingerii parametrilor funcționali optimi, în funcție de utilizarea dată.

Tendința actuală în construcția elementelor filtrante este aceea de realizare a unor tipuri cu dimensiuni cît mai reduse, cu caracter polivalent (la nivel de combinat, cu generalizare la combinate cu specific similar), aceasta fiind justificat de faptul că, din cauza numeroaselor substanțe nocive care apar în diferitele procese tehnologice, situațiile de protejare a căilor respiratorii ale muncitorilor sînt complicate, datorită faptului că aceștia trebuie dotați cu mai multe filtre, diferite după circumstanțe. Aceasta constituie un impediment pentru securitate, întrucît muncitorii, în momentul unor operații de intervenție, trebuie să decidă într-o perioadă foarte scurtă de timp ce cartuș trebuie folosit, ceea ce poate determina uneori o alegere greșită și, deci, o protecție necorespunzătoare.

2. Partea experimentală

Studiul de față a urmărit realizarea unui element filtrant de gabarit redus, adaptabil direct la fața de mască, cu caracter polivalent, destinat protecției personalului din unele instalații petrochimice, la operații de intervenții.

În tabela 1 se prezintă substanțele nocive luate în considerație la realizarea cartușului filtrant, precum și proprietățile lor fizice și toxicologice.

Natura chimică a substanțelor prezentate în tabela 1 este foarte diferită: acizi carboxilici, nitrili, amoniac, hidrocarburi aromatice și alchene, ceea ce determină mecanisme de reținere diferite în elementul filtrant. Orice alte substanțe cu structuri asemănătoare substanțelor considerate se vor reține în elementul filtrant în mod similar.

Primul aspect al studiului întreprins l-a constituit alegerea materialului filtrant, care, în majoritatea situațiilor, este cărbunele activ. Cu excepția unor

Tabela 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE SUBSTANȚELOR NOCIVE

Nr. crt.	Denumirea substanței	Formula chimică	Starea de agregare	Punctul de topire °K	Punctul de fierbere, °K	Concentrația maximă admisă, mg/m³	Acțiunea toxică asupra organismului
1	Acid acetic	CH_3COOH	lichid	289,8	391,2	15	iritarea mucoaselor căilor respiratorii și a ochilor
2	Acid cianhidric	HCN	lichid	260	298,8	0,3	intoxicații fulgerătoare. La concentrații mici, iritarea mucoaselor și a pielii
3	Acrilonitril	CH_2CHCN	lichid	191	353	15	iritarea mucoaselor blocarea centrului respirator moarte prin asfixiere
4	Acetonitril	CH_2CN	lichid	232	354,2	0,3	idem
5	Amoniac	NH_3	gaz	195,4	240,0	25	iritarea mucoaselor căilor respiratorii, edem pulmonar
6	Benzen	C_6H_6	lichid	278,6	353,3	50	intoxicații pe cale respiratorie, acute sau cronice
7	Propenă	CH_3CHCH_2	gaz	88,0	226	1 800	efect narcotic, afecțiuni respiratorii
8	Toluen	$C_6H_5CH_3$	lichid	178,0	283,9	200	idem benzen
9	Xilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	lichid	O 247,9 M 320,9 P 283,6	417,0 412,0 411,5	200	idem benzen și toluen

Tabela 2

CARACTERISTICILE SORBENȚILOR STUDIAȚI

Nr. crt.	Denumirea caracteristicii	U/M	Tipul sorbentului	
			I	II
1	Materialul de proveniență	—	mangal de fag	coajă de nucă
2	Aspect	—	granule	granule sparte neregulat
3	Umiditate	%	0,8	1,04
4	Rezistență mecanică (friabilitate)	%	84	90
5	Densitate tasată	$g \cdot cm^{-3}$	0,511	0,590
6	Higroscopicitate	%	71	50
7	Suprafață specifică	cm^2g^{-1}	820	1 400
8	Porozitate	cm^3g^{-1}	0,75	0,90
9	Granulația: sita 2,7	%	0,6	4,4
	sita 2,0	%	20,0	24,6
	sita 1,5	%	70,0	62,0
	sita 1,0	%	9,0	8,6
	praf	%	0,4	0,4

cazuri speciale, cărbunele și-a găsit de multă vreme utilizarea în dispozitivele pentru protecția căilor respiratorii, datorită structurii sale poroase, determinată de natura materialului de bază din care a fost obținut, de parametrii procesului de activare, precum și datorită unor procese ulterioare de impregnări adecvate, care îl poate face să rețină substanțe nocive din aerul care îl traversează.

Pe baza datelor din literatură [7, 8, 9] și a unor studii efectuate asupra mecanismului capacității de sorbție a cărbunilor activi [10, 11], s-au selecționat două sorturi de cărbuni catalizatori. În tabela 2 sînt prezentate caracteristicile cărbunilor catalizatori studiați.

Aprecierea capacității de protecție, deci a eficacității acestor două sorturi de cărbune activ în reținerea substanțelor nocive în stare de gaz, se face prin activitate dinamică (cantitatea de substanță reținută pe gramul de cărbune, pînă la apariția primelor urme de substanță nereținută), sau prin timpul acțiunii de protecție, timp după care apar urme de substanță nereținută [9, 10, 11, 12, 13].

Timpul acțiunii de protecție (θ) pentru un anumit sortiment de cărbune activ depinde de o serie de factori: lungimea stratului de sorbent, granulația sorbentului, concentrația substanței nocive în aer, viteza de străbatere de către amestecul noxă-aer a stratului de cărbune și condițiile de lucru (temperatură, presiune, umiditate).

Dependența principalilor factori care influențează procesul de sorbție poate fi exprimată printr-o relație aproximativă, (S i l o v) [1] de forma:

$$\theta = \frac{aL}{V \cdot C_0}$$

în care:

- a — activitatea dinamică a cărbunelui activ, considerat față de o anumită substanță nocivă;
- L — lungimea stratului de cărbune activ;
- V — viteza amestecului de aer-substanță nocivă;
- C_0 — concentrația substanței în aer, înainte de pătrunderea în stratul de cărbune activ.

Dependența acestor factori pentru cele două sorturi de cărbune activ considerate a fost studiată și prezentată într-o lucrare anterioară [11].

În esență, s-au stabilit următoarele:

1) Variația diferiților factori influențează timpul acțiunii de protecție, după o lege de variație care se apropie de relația lui Silov;

2) timpul acțiunii de protecție crește continuu cu lungimea stratului de cărbune activ și cu scăderea vitezei amestecului aer-substanță nocivă, la puterea 1, 2. Acțiunea favorabilă a lungimii stratului de cărbune activ asupra timpului acțiunii de protecție se explică prin scăderea ponderii zonei de transfer (substanța nocivă din aer la sorbent) în raport cu înălțimea totală a stratului, dar este limitată de creșterea rezistenței la curentul de aer.

În tabela 3, sînt prezentate valorile medii ale timpului acțiunii de protecție, determinate pentru cele două sortimente de cărbune activ, față de substanțele nocive considerate, utilizînd metoda de laborator prezentată într-o lucrare publicată anterior [11].

Tabela 3

TIMPUL ACȚIUNII DE PROTECȚIE A CĂRBUNILOR ACTIVI FAȚĂ DE SUBSTANȚELE NOCIVE

Nr. crt.	Substanța toxică	Concentrația mg/l	Timpul acțiunii de protecție în minunte	
			cărbune I	cărbune II
1	Acid acetic	3	292	651
2	Acid cianhidric	3	54	100
3	Acrilonitril	18	42	67
4	Acetonitril	18	37	53
5	Amoniac	3	5	13
6	Benzen	18	55	60
7	Propenă	5	14	18
8	Toluen	18	58	63
9	Xilen	18	60	65

Condițiile în care s-au executat determinările au fost următoarele:

- lungimea stratului de cărbune activ — 5 cm
- umiditatea relativă a aerului — 48—52%
- temperatura — 292—294°K
- debitul curentului de aer-substanță nocivă — 3 l/min
- viteza specifică a curentului de gaz — 0,5 l/min/cm²

Valorile pentru lungimea stratului de cărbune activ şi pentru debitul curentului de aer se consideră a fi optime, fiind stabilite în încercări preliminare.

Din datele prezentate în tabela 3 rezultă că sortul de cărbune activ II este mai bun, sub raportul activităţii dinamice, faţă de substanţele nocive considerate, decît sortul de cărbune activ I.

Toate valorile pentru timpul acţiunii de protecţie înserate în tabela 3, sînt bune, exceptînd cea a amoniacului.

Pe baza acestor rezultate s-a trecut la etapa următoare, de realizare a elementului filtrant prototip.

3. Realizarea cartuşului polivalent

Dezideratele urmărite la obţinerea cartuşului filtrant au fost: capacitate de protecţie cît mai mare (minimum 15—20 min), cît se apreciază activitatea într-o operaţie de intervenţie pentru toate substanţele considerate, rezistenţă la respiraţie cît mai redusă, greutate cît mai mică, construcţie simplă, solidă şi etanşă, rezistenţă bună la agenţi atmosferici, tehnologie uşoară, preţ de cost scăzut.

Alegerea formei constructive şi a dimensiunilor caracasei cartuşului filtrant s-a făcut ţinînd seamă, pe de o parte, de limitele în care se pot încadra aceste tipuri de elemente filtrante din punctul de vedere al greutăţii (250—450 g) şi pe de altă parte, de considerente tehnologice referitoare la formă.

În ceea ce priveşte forma, s-a ales carcasa cilindrică, cu secţiune rotundă, deoarece asigură la secţiune egală un minim de lungime a periferiei. Acest lucru este indicat, deoarece gradul de umplere în imediata vecinătate a carcasei este mai redus, ceea ce face ca zonele periferice să permită trecerea gazului cu viteză mare, dar la un coeficient de reţinere mai redus decît zonele mediane. Această formă prezintă şi avantajul unei confecţionări uşoare.

Ca material de execuţie a carcasei s-a ales tabla de aluminiu, cu grosimea de 0,6 mm, avîndu-se în vedere reducerea greutăţii carcasei în favoarea materialului filtrant.

Stabilirea datelor dimensionale pentru elementul filtrant sînt determinate, în primul rînd, de dimensiunile stratului materialului filtrant.

Înălţimea mare a stratului asigură o putere de reţinere sporită, deci respectarea cerinţelor calitative, în timp de mărimea diametrului asigură o productivitate ridicată.

Înălţimea stratului de material filtrant are ca limită inferioară lungimea zonei de transfer de masă, limita superioară a ei fiind dictată de considerente legate de rezistenţa particulelor constitutive ale mediului filtrant, şi de reducerea pierderilor de presiune la valori cît mai mici.

Diametrul stratului, deci al elementului filtrant, este strîns legat de valoarea admisă a vitezei liniare, care, la rîndul său, influenţează mărimea pierderilor de presiune.

Viteza gazelor se situează, de obicei, la valori sub 1 m/s, pentru cărbunele activ.

Atît lungimea stratului, cît şi viteza de trecere a fluidului sînt limitate de necesitatea de a nu se atinge pierderi de presiune prea mari.

Pe baza considerentelor expuse şi a unor încercări preliminare efectuate [10], s-au obţinut valorile optime ale înălţimii stratului de cărbune activ de 3 cm şi granulaţia de 1 mm, pentru care activitatea dinamică este bună, fără să se ajungă la rezistenţă la respiraţie peste limitele admise.

Cartuşul realizat are organizarea prezentată în figura 1.

Carcasa metalică este din tablă de aluminiu 1/2 tare cu grosimea de 0,6 mm, prevăzută cu nervuri pentru distribuirea uniformă a aerului, şi racord filetat, pentru înşurubare directă la faţa de mască. Încărcătura este constituită din cărbune activ tip II, aşezat într-un singur strat, cu înălţimea de 3 cm susţinută de un inel distanţier. Cele două site metalice sînt destinate susţinerii încărcăturii de cărbune activ: rondelele de hîrtie filtrantă au ca scop reţinerea particulelor de sorbent.

Principalele caracteristici ale prototipului realizat sînt prezentate în tabela 4.

Tabela 4

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE PROTOTIPULUI REALIZAT

Nr. crt.	Denumirea caracteristicii	U/M	Valoarea caracteristicii
1	Masa totală a cartuşului	g	218—230
2	Masa cartuşului fără capace	g	200—210
3	Înălţimea cartuşului	mm	30
4	Diametrul cartuşului	mm	105
5	Volumul sorbentului	cm^3	270
6	Rezistenţa la respiraţie	mm CA	8,5—10

Pentru cartuşul filtrant astfel realizat, s-a determinat timpul acţiunii de protecţie faţă de substanţele nocive considerate.

Condiţiile determinării au fost aceleaşi ca la probele de alegere a cărbunelui activ prezentate anterior, cu diferenţa că debitul amestecului de aer-substanţă nocivă a avut valoarea 30 l/min (debitul considerat corespunzător desfăşurării unei activităţi de efort mediu) [14].

În tabela 5 sînt prezentate rezultatele determinărilor.

După cum se observă din datele prezentate în tabela 5 cartuşul oferă o protecţie foarte bună faţă

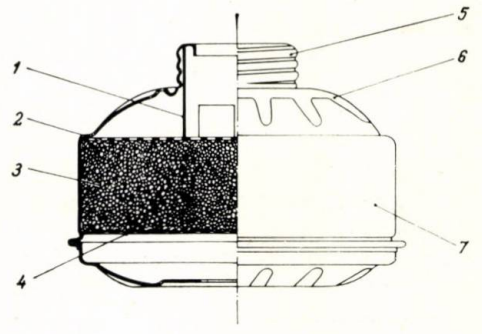


Fig. 1.

1 — inel distanţier; *2* — hîrtie BT_2; *3* — masă filtrantă; *4* — sită de susţinere; *5* — racord filetat; *6* — nervuri; *7* — corpul cartuşului filtrant.

Tabela 5

TIMPUL ACȚIUNII DE PROTECȚIE A CARTUȘULUI FILTRANT

Nr. crt.	Substanța nocivă	Concentrația de lucru, mg/l aer	Timpul acțiunii de protecție, min
1	Acid acetic	5	260
2	Acid cianhidric	3	50
3	Acrilonitril	3	175
4	Acetonitril	3	110
5	Amoniac	3	3
6	Benzen	18	44
7	Toluen	18	52
8	Propenă	3	15
9	Xilen	18	57

de acid acetic, acid cianhidric și nitril, bună față de hidrocarburile aromatice și mai redusă față de propenă, și în special față de amoniac.

Cu excepția amoniacului, toate valorile determinate pentru timpul acțiunii de protecție fiind de minimum 15 min ele corespund pentru destinația cartușului filtrant, și anume de a fi utilizat pentru protecția personalului care lucrează în unele instalații din industria petrochimică, în operații de intervenții.

Concluzii

Studiul întreprins a dus la realizarea elementului filtrant tip cartuș polivalent de gabarit redus, adaptabil direct la fața de mască, fără intermediul tubului de legătură, cu rezistență la respirație bună, oferind protecție împotriva mai multor tipuri de substanțe nocive, diferite ca structură fizică și proprietăți fizice și toxicologice.

Se subliniază că utilizarea acestor tipuri de cartușe se face în atmosfere cu concentrații mici de substanțe nocive, maximum 1—2%, sau la operații de scurtă durată de intervenție, pentru remedierea unor mici defectări ale instalațiilor (amplasate în general în spații deschise), curățiri, etc.

Bibliografie

1. Jones, A. R. și Hopkins, D. J. Chem. Eng. Progress, **62**, 12, 1966, p. 56.
2. Cadariu, Gh. Igiena Muncii Ed. Medicală 1967.
3. David, G. și Hannan, P. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **2**, 1968, p. 136.
4. * * * Norme Republicane de Protecția Muncii, Comitetul de Stat pentru Protecția Muncii, 1966.
5. Ordinanz, W. Der Arbeitsschutz des Einzelnen, Ed. Hansen, München, 1960.
6. Vallaud, M. A. Revue de la Sécurité, **39**, sept. 1968, p. 41.
7. * * * Design and use of respirators, Pergamon Press Oxford—London—New York—Paris, 1963.
8. Hassler, J. W. Activated carbon, New-York, 1963.
9. * * * Respiratory protective devices manual Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1963, p. 49.
10. Smigelschi, T. și Mateiovici, O. Revista de Chimie, **23**, 9, 1972, p. 547.
11. Smigelschi, T. și Stan, Gh. Revista de Chimie, **23**, 4, 1972, p. 304.
12. Pistulka, G. Sichere Arbeit, **3**, 1969.
13. * * * Cahiers de notes documentaires, **23**, 1961, p. 237.
14. Benarie, M. și Bodin, D. Cahiers de notes documentaires, **52**, 1968, p. 207.
15. Freeman, N. T. Protective Clothing and devices—London United Trade Press LTD, 1962, p. 43.

RECENZIE

Die Chemische Industrie und ihre Helfer. *(Industria chimică și auxiliarii ei).* Industrieschau Verlagsgesellschaft m b H Darmstadt, ABC-Verlagshaus, ediția 1972—73, 612 p.; editor Kurt R. Selka.

De curînd a apărut ediția anuală: „Industria chimică și auxiliarii ei" care oferă o privire generală asupra structurii și programului de producție a întreprinderilor ce țin de industria chimică.

Posibilitățile de utilizare multiplă ale acestei publicații reies din cuprinsul ei, și anume:

— anunțuri și oferte ale industriei de echipament și produse chimice, cu un index alfabetic al surselor de aprovizionare. Partea de specialitate este completată de indicații asupra capacității de producție a întreprinderilor;

— informații de specialitate și noutăți, printre care: inovații tehnice, noi procedee de producție din industria chimică și întreprinderile care colaborează cu această industrie;

— studiu de conjunctură, pus la dispoziție de Societatea de studiere a consumului, a pieții și a desfacerii, dă relații privind situația economică a industriei chimice;

— index alfabetic de firme;

— împărțirea administrativă a teritoriului RFG pentru orientarea în funcție de considerente geografice și de împărțire administrativ-teritorială. Este util îndeosebi celor care se ocupă de probleme de proiectare și reprezentanților de firme;

— informații de firme. În afară de numele firmelor se găsesc toate datele mai importante de producție, precum și domeniul de export;

— ghidul aprovizionării industriei, comerțului și meseriașilor, conține indexul de producție cu precizări de livrare.

Acest repertoriu anual al industriei germane este o combinație modernă de revistă de specialitate și lucrare enciclopedică.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

V. Armeanu, I. Niculescu, D. Braşoveanu

DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A ALUMINIULUI DIN DIZOLVĂRI ELECTROGRAFICE

Au fost studiate dizolvările electrografice ale aluminiului din Al pur, din bronz Al 9 (Al 9%, rest Cu), din aliaj V_{65} de următoarea compoziţie (Cu 3,9—4,5%, Mg 0,15—0,3%, Mn 0,15—0,3%, Fe, Si 0,2% rest Al), din aliaj AM (t) de compoziţie (Cu 0,1%, Mg 2,0—2,4%, Mn 0,15—0,4%, Ti 0,1%, Zn 0,1%, Si 0,6%, rest Al) şi din aliaj D_1 (Al 3,8—4,8%, Mg 0,4—0,8%, Mn 0,4—0,8%, Fe, Si 0,7%, Ni 0,1%, Zn 0,3% rest Cu).

S-au folosit ca suport hîrtia de filtru şi diferiţi electroliţi, variindu-se: timpul de contact, diferenţa de potenţial, electrolitul (natura şi cantitatea). Probele electrografice au fost citite în soluţie la un spectrocolorimetru SPECOL, obţinîndu-se o precizie de ordinul metodelor semicantitative şi cantitative.

Partea experimentală

S-a confecţionat în acest scop un electrograf asemănător cu cel conceput de S t e p h e n [2], constînd dintr-un ansamblu catodic format dintr-un cilindru de material neconducător, care conţine un piston de aluminiu cu diametrul de 2,2 mm. Pistonul depăşeşte baza cilindrului, iar cînd este împins şi ajunge la nivelul bazei acestuia, se realizează contactul electric. Polul pozitiv se leagă printr-un contact de oţel.

Cei doi electrozi se conectează la o sursă de curent (patru baterii a 3 V, deci 12 V), iar în circuit se introduce o rezistenţă ce limitează curentul la aproximativ 50 mA, un miliampermetru şi un voltmetru (fig. 1).

Metoda de lucru

Suprafaţa aliajelor s-a curăţat cu şmirghel, pentru a asigura un contact bun la electroliză. Deasupra probei se pune o hîrtie de filtru cromatografică, umezită cu o picătură de electrolit. Drept electrolit s-au folosit: H_2SO_4 2N, HNO_3 2N, HCl 2N, HCl 6N, HCl 12N.

Proba constituie anodul prin contactul de oţel, iar catodul se aplică peste hîrtia umezită cu electrolit, timp de 20—60 s.

O cantitate foarte mică de metal (μg) trece în urma dizolvării anodice, pe hîrtia umezită cu electrolit.

Proba obţinută a fost dizolvată în apă tratată cu soluţie apoasă măsurată de aluminonă 1% adusă la 100 cm^3 la balon cotat şi apoi colorimetrată la o lungime de undă de 520 mμ.

Lucrarea a avut drept scop stabilirea influenţei diferiţilor parametri, ca natura electroliţilor, concentraţia electroliţilor, timpul, cantitatea de electrolit, diferenţa de potenţial, asupra dizolvărilor electrografice şi verificarea posibilităţilor de determinare semicantitativă şi cantitativă a Al prin această metodă.

Rezultate şi discuţii

1. În ceea ce priveşte influenţa diferiţilor parametri asupra dizolvărilor electrografice, se poate considera că în toate cazurile mărirea concentraţiilor electroliţilor şi a cantităţii de electrolit duc la creşterea cantităţii de metal depus. Mărirea diferenţei de potenţial duce la creşterea cantităţii de metal, ajungînd însă ca la 8—12 V să fie aproximativ la fel cu dizolvările de la 6 V.

Rezultatele sînt concretizate în diagramele *It* (intensitate-timp). Întrucît curbele obţinute la dizolvările aluminiului din diferitele aliaje sînt asemănătoare, este prezentată diagrama *It* de la dizolvările din Bz Al 9 (fig. 2).

Din diagrame se calculează produsul *It* (intensitatea în mA, timpul în secunde) din formula lui J a l u v k a [4], care, introdus apoi în formula lui G l a z u n o v [1] permite calcularea cantităţilor de element dizolvat la electrografiere.

2. Referitor la determinările aluminiului din aliajele menţionate, rezultatele sînt concretizate în tabela 1 pentru Bz Al 9 şi în tabela 2, comparativ pentru depunerile aluminiului din aliaje (date în 10^{-6}g).

Calculul cantităţii de element dizolvat anodic s-a făcut după formula lui Glazunov, şi anume:

$$G = \frac{I \cdot t \cdot Ec \cdot P}{100\ Q}$$

în care:

G este cantitatea depusă, mg/cm^2;
I — intensitatea, mA;
t — timp, s;

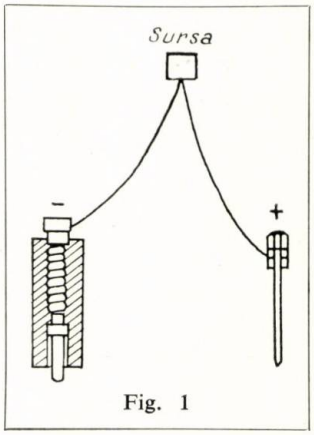


Fig. 1

Tabela 1

	HCl 2N	HCl 6N	HCl 12N	HCl 0,8	HCl 1,6
calculat	0,20	1,09	4,0	0,17	0,25
găsit	0,21	1,30	4,5	0,20	0,28
eroare relativă %	5	18	12	16	11
	HCl 2 n 2 v	HCl 2n 4v	HCl 2n 8v	HCl 2n 12v	
calculat	0,11	0,24	0,27	0,29	
găsit	0,10	0,19	0,24	0,26	
eroare relativă %	10	20	11	10	

Ec — echivalent electrochimic, mg;
P — procent element în aliaj;
Q — suprafața atacată, cm^2.

Deoarece produsul It nu este constant, ceea ce se vede din diagrama It, la calcularea lui s-a folosit formula lui Jaluvka.

$$It = \left(\frac{I_0 + I_n}{2} + \sum_{1}^{n-1} I_n \right) t$$

în care:
I_0 — intensitatea inițială;
I_n — intensitatea finală.

Din tabela 1 se vede că următorii parametrii: concentrația, cantitatea și natura electrolitului, precum și mărirea diferenței de potențial, determină cantitatea de metal dizolvat la electrografiere, fără a îmbunătăți însă exactitatea metodei.

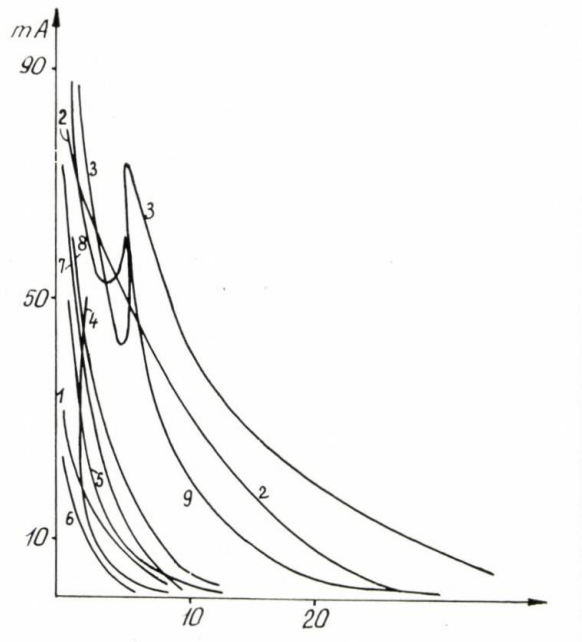


Fig. 2
1 — HCl 2 N, 6 V; *2* — HCl 6 N, 6 V; *3* — HCl 12 N, 6 V; *4* — HNO_3 2 N, 6 V; *5* — H_2SO_4 2 N 6 V; *6* — HCl 2 N, 2 V; *7* — HCl 2 N 8 V; *8* — HCl 2 N, 12 V; 9 — HCl 2 N, 6 V, 1,6 μ.

Tabela 2

HCl 2N, 6v, 0,1 μl			
10^{-6} g	Calculat	Găsit	Eroare relativă, %
Al pur	7,8	8	2
Bz Al 9	0,20	0,21	5
V_{65}	6,7	7,1	7
AM (t)	8,1	8	1,5
D_1	3,7	4,9	38

La determinarea Al se pot lua drept condiții de lucru oricare dintre variantele din tabela 1, cu condiția ca în timpul dizolvării intensitatea curentului să fie măsurată cît mai exact.

De aceea, în cazul celorlalte aliaje s-a lucrat cu HCl 2N la 6V și cu o cantitate de electrolit de 0,1 μl.

Rezultatele sînt trecute în tabela 2.

Din tabelă rezultă că în cazul Al pur, a aliajelor Bz Al 9 și AM (t), erorile sînt de ordinul de mărime al metodelor cantitative.

Întrucît la determinarea Al [6, 7, 8, 9] cu aluminonă, Fe și Cu interferează, s-a ținut seama de acest lucru la calcul. În prealabil Fe a fost determinat tot fotocolorimetric cu un amestec de fero + fericianură de potasiu, iar Cu cu acid rubeanic.

S-au stabilit în felul acesta cantitățile de Fe și Cu din soluție.

Apoi au fost colorimetrate soluții de Fe de concentrație cunoscută și soluții de Cu de concentrație cunoscută în prezență de aluminonă. De asemenea au fost colorimetrate, tot în prezență de aluminonă, și amestecuri de soluții de concentrații cunoscute de Fe + Al și Cu + Al. Pentru calculul cantităților de Al, din valorile extincțiilor citite la amestecuri, s-au scăzut extincțiile obținute la soluțiile de Fe și cele de Cu (care sînt de aproximativ zece ori mai mici decît cele de la Al).

S-a procedat similar și în cazul aliajelor, scăzîndu-se din valorile extincției totale valorile extincțiilor corespunzătoare pentru Fe și Cu prezent.

Concluzii

Din tabela 2 se vede că Al poate fi determinat cantitativ din aliajele care au un procent ridicat de Al, determinarea fiind inexactă (eroare de 38%) în cazul aliajului D_1, care are un conținut în aluminiu de aproximativ 4%. La o concentrație de 9% Al din Bz Al 9, metoda poate fi încă satisfăcătoare.

Bibliografie

1. Glazunov, A. Extr. C.R. Congr. Chim. Ind. 1929, 1930, 1932.
2. Stephen, W. I. Mikrochim Acta 1956, p. 1930.
3. Stephen, W. I. Research science and its aplication in industry **10**, 1957, p. 11.
4. Jaluvka, J. Chemie **10**, 1958, p. 631.
5. Ottendorfer, L. J., Gawargions, J. A. și Hassan, S. S. M. Talanta, **13**, 1966, p. 525.
6. Feigl, F. Spot Tests in inorganic analysis, Amsterdam, London, New York, Princenton, 1958.
7. Pascal, P. Nouveau traité de Chimie Minérale, **III, VI**, Masson Paris 1961.
8. Duval, C. Traité de micro-analyse minérale. **IV**, Presses Scientifique internationales Paris, 1957.
9. Weisz, H Microanalysis by the ring oven technique, Pergamon Press New York, Oxford, London, Paris, 1961.

Günter Eppert şi Zeh Heidi

Influenţa vaporizatorului de probe asupra desfăşurării microanalizei gazcromatografice cu temperatura programată*

În timp ce microanaliza gazcromatografică izotermă poate fi efectuată fără dificultăţi şi la sensibilităţi maxime ale aparatelor, cu condiţia să se lucreze corect, microanaliza amestecurilor cu punct de fierbere ridicat, în condiţii de temperatură programată, devine deseori problematică, datorită apariţiei „efectului de memorie". Prin „efect de memorie" se înţelege apariţia unor vîrfuri pe curba de analiză, fără să se fi injectat substanţa corespunzătoare („vîrfuri fantomă").

Potrivit experienţei proprii, precum şi a datelor din literatura de specialitate, „efectele de memorie" pot fi determinate de următoarele:

1. Neeluarea de pe coloana de separare a substanţelor cu punct de fierbere ridicat, provenite dintr-o analiză anterioară [7].

2. Pătrunderea substanţei pînă la părţile reci de pe vaporizator sau din vaporizator, datorită acumulării de presiune în vaporizatorul de probă [6].

3. Antrenarea prin curentul de gaz purtător a unor impurităţi cu punct de fierbere ridicat, provenite din regulatoarele de presiune şi conductele de legătură [2].

4. Eliminarea din materialul de etanşare a vaporizatorului a unor impurităţi provenite din:

a) probe anterioare [5];

b) materialul de etanşare (cauciuc siliconic). Acesta este cazul cel mai frecvent [1, 3, 4, 8].

5. Reţenţia în vaporizator, după injecţie, a unor impurităţi ce pot fi, fie particule din materialul de etanşare, fie reziduuri din probele anterioare şi care se descompun treptat la temperaturi de vaporizare mai ridicate.

Atunci cînd se lucrează în regim izoterm, „impurităţile" de acest gen nu interferează de obicei. Ele accentuează curentul de ionizare, dar nu conduc la distorsionarea liniei de bază a cromatogramei.

În timpul răcirii, după terminarea probei, impurităţile se concentrează în coloana de separare. Acestea sînt eluate apoi în decursul programului de temperatură următor sub formă de „vîrfuri fantomă". În acest caz, microanaliza programată este inaplicabilă, în timp ce analiza izotermă duce la rezultate satisfăcătoare.

Din analiza cazurilor 1—5 reiese că perturbarea liniilor de bază prin efect de memorie se datoreşte, în primul rînd, vaporizatorului de probă. În lumina acestei constatări, s-a procedat la o analiză aprofundată a două tipuri de vaporizatoare de probă, provenite de la doi furnizori diferiţi.

Condiţii de lucru

Încercările s-au efectuat cu ajutorul cromatografului în fază gazoasă GCHF 18.3 al firmei W. Giede, Berlin, folosind alonje şi vaporizatoare diferite. Au fost folosite detectoarele de ionizare cu dublă flacără, cu circuit de compensaţie şi amplificatorul electrometric cu sensibilitate comparabilă. Curentul minimum de ionizare pentru deviaţia maximă s-a cifrat la 10^{-11}Å, iar rezistenţele de intrare la $10^{10}\,\Omega$. Sensibilitatea maximă indicată a aparatului este de $10^{10} \times 100$ şi $10^{10} \times 30$. Alte condiţii de lucru au fost:

Coloana de separare: V_2A, lm, $5 \times 0{,}5$ mm
Umplutura: 10% carbowax 20 M/5% NaOH pe chromosorb P—NAW 60—80 mesh $\triangleq$ 0,18—0,25 mm
Gazul purtător: Argon „puriss", T6L 12534, 4 l/h
Gazul combustibil: hidrogen electrolitic, TGL 7592, 2 l/h, aer, 20 l/h
Toate gazele se filtrează printr-un filtru de cărbune *A*.

Rezultatele obţinute

În figura 1 sînt redate, în partea stîngă o secţiune printr-un vaporizator de probe în care gazul purtător trece direct pe lîngă garnitura de etanşare, iar în partea dreaptă, o secţiune printr-un vaporizator la care admisia gazului purtător şi capilarea vaporizatorului se fac la 40 mm sub marginea superioară a vaporizatorului.

Figura 2 redă curba de repartiţie a temperaturii în vaporizatorul prezentat în partea stîngă a figurii 1. Curbele de repartiţie a temperaturii vaporizatorului redat în partea dreaptă sînt asemănătoare, dar maximum de temperatură se regăseşte în imediata apropiere a admisiei gazului purtător.

Avînd în vedere faptul că în ambele cazuri capul de vaporizare este separat de partea încălzită printr-un gît capilar, se observă o cădere bruscă de temperatură pînă la dopul din cauciuc siliconic. Această cădere se cifrează la sub 100°C şi nu este influenţată decît în mică măsură prin programarea temperaturii termostatului.

Cu toate că ecranarea termică a capurilor de evaporare este rezolvată mulţumitor de către ambii producători, utilizînd vaporizatorul prezentat în figura 1 *b*, se poate constata şi la probele oarbe un efect de memorie pronunţat (fig. 3 *a*). Programul de temperaturi a fost acelaşi la ambele tipuri de vaporizatoare.

* Comunicare a uzinelor VEB Leuna Werke „Walter Ulbricht" R.D.G.

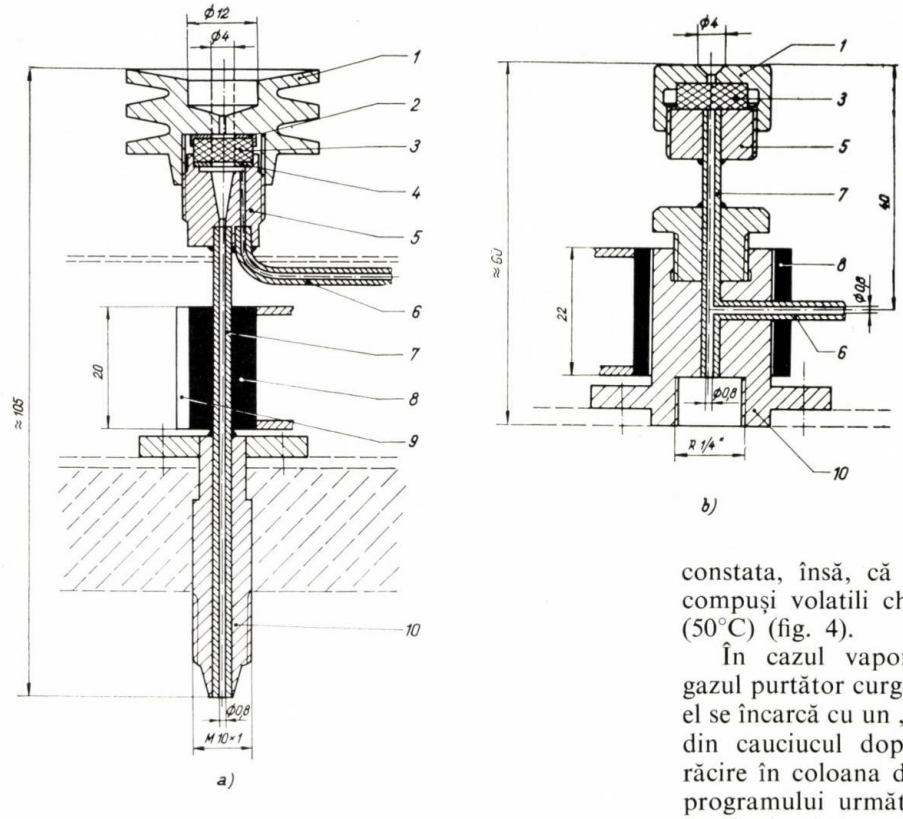


Fig. 1. Vaporizator de probe pentru cromatograf: de înaltă temperatură:
1 — piuliță de strîngere; *2* — manșon; *3* — garnitură din cauciuc siliconic; *4* — șaibă de etanșare; *5* — cap de evaporare; *6* — admisie pentru gazul purtător; *7* — capilara vaporizatorului; *8* — sistemul de încălzire al vaporizatorului; *9* — termometru cu rezistență; *10* — racordul la coloana de separare.

Alura curbei de bază din proba oarbă permite unele concluzii asupra felului perturbării. În timp ce în cazurile 1, 2, 4 *a* și 5 se obțin „vîrfuri" pozitive, în cazurile 3 și 4 *b* pot apărea, datorită legării în punte a detectoarelor, atît abateri pozitive, cît și abateri negative. Făcînd abstracție de cazul 3, se poate conchide că efectul de memorie se datorește dopului de cauciuc siliconic.

Influența negativă a dopului din cauciuc siliconic este cu atît mai surprinzătoare, cu cît temperatura capului de evaporare nu a depășit 100°C. S-a putut constata, însă, că din cauciucul siliconic se degajă compuși volatili chiar la temperaturi relativ scăzute (50°C) (fig. 4).

În cazul vaporizatorului redat în figura 1 *a*, gazul purtător curge direct pe lîngă dop. În acest timp el se încarcă cu un „spectru" de compuși organosilicici din cauciucul dopului. Acestea se concentrează la răcire în coloana de separare și generează, în cursul programului următor de temperaturi, cromatograme de tipul celor prezentate în figura 3 *a*. Perturbațiile apar, îndeosebi, în cazul unor intervale de programare mare.

Linia fundamentală a cromatogramei poate fi corectată cu ușurință dacă admisia gazului purtător se face la circa 3 cm sub dopul de silicon, sau dacă se folosesc dopuri lăsate să îmbătrînească timp de 24 h la 200°C în etuvă. În acest fel se pot obține curbe de tipul celor redate în figura 3 *b*.

În cazul vaporizatorului redat în figura 3 *b*, se poate evita efectul de memorie datorat dopului de

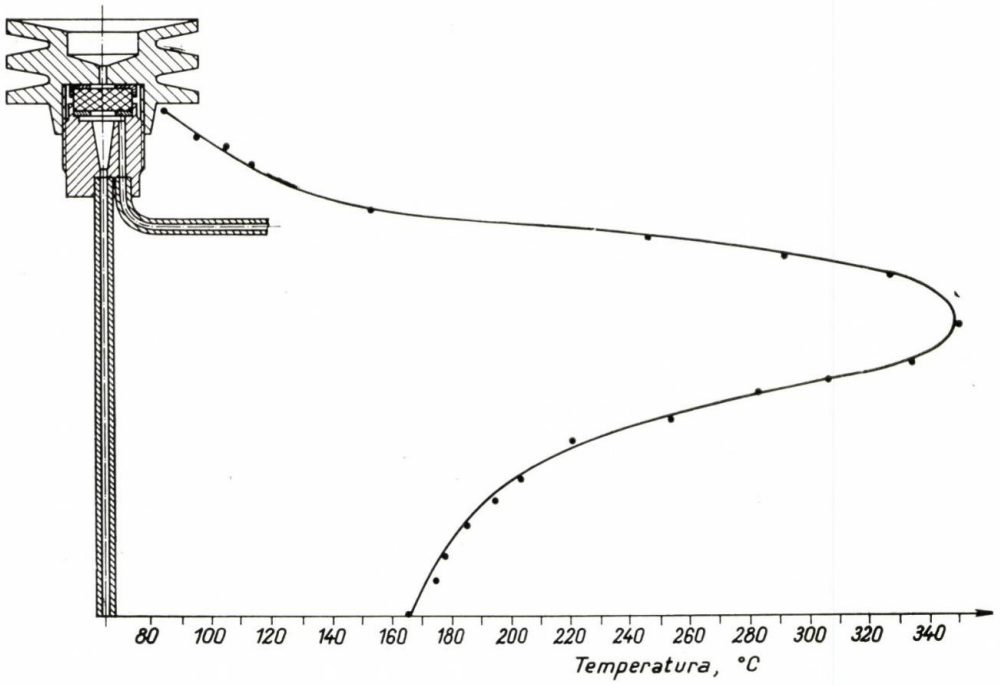


Fig. 2. Curba de repartiție a temperaturilor pe vaporizatorul de probe tip *a* la nivelul maxim de încălzire (treapta 10) și la o temperatură de termostatare de 170°C.

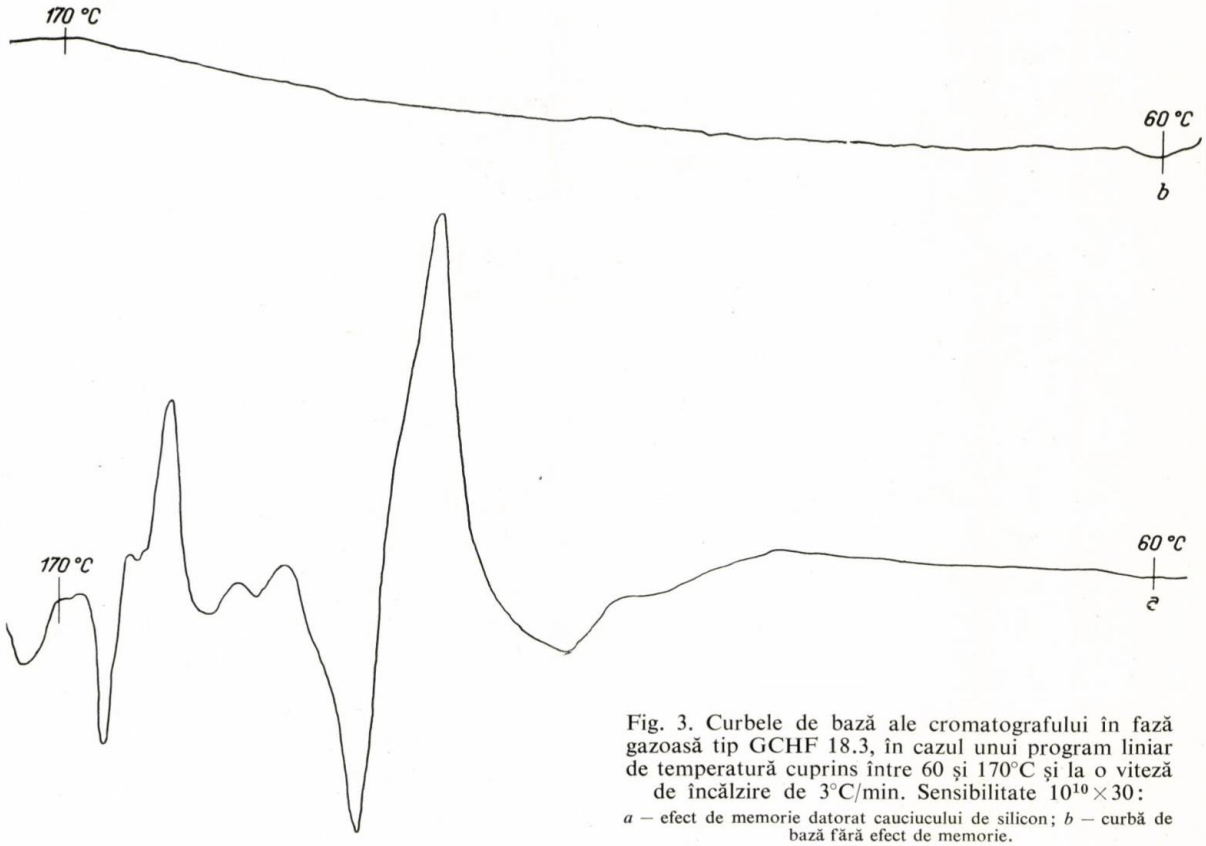


Fig. 3. Curbele de bază ale cromatografului în fază gazoasă tip GCHF 18.3, în cazul unui program liniar de temperatură cuprins între 60 şi 170°C şi la o viteză de încălzire de 3°C/min. Sensibilitate $10^{10} \times 30$:

a — efect de memorie datorat cauciucului de silicon; *b* — curbă de bază fără efect de memorie.

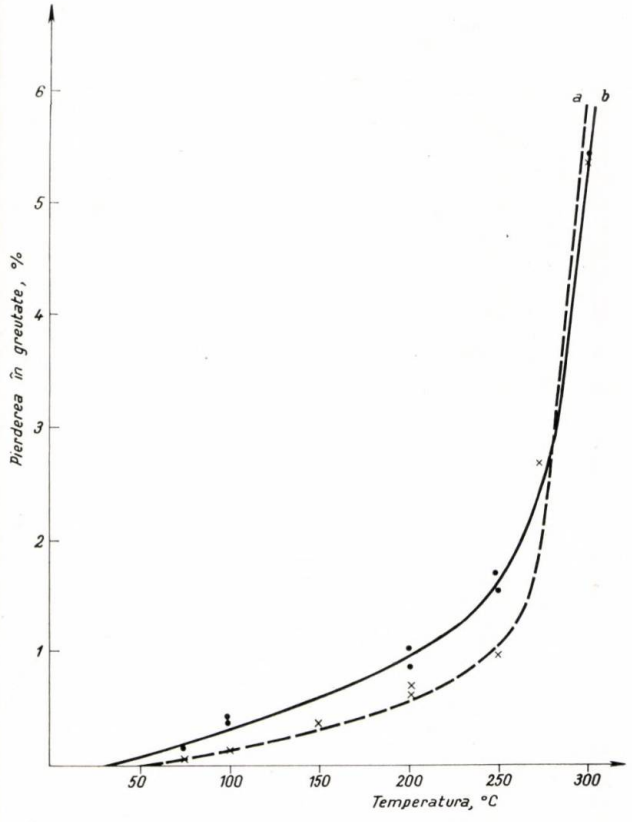


Fig. 4. Pierderea de greutate a garniturilor din cauciuc siliconic după încălzire timp de 24 h în etuvă:

a — cauciuc siliconic de la fabrica Becker, Delft, tip 1411/4; *b* — cauciuc siliconic de la VEB Chemiewerk Nünchritz.

silicon. Trebuie menţionat, însă, faptul că distanţa dintre admisia gazului purtător şi buza superioară a vaporizatorului trebuie să fie de 40 mm. Dacă se lucrează cu pulverizatoare de dozare cu lungimi de canal sub 40 mm, eluarea unei părţi din substanţa dozată se face cu temporizare, obţinîndu-se în acest caz cromatograme de calitate insuficientă. Dacă pulverizarea se face direct în faţa admisiei de gaz purtător, se poate întîmpla ca substanţa să ajungă în zone mai reci, ceea ce, la compuşii cu punct de fierbere ridicat, duce la apariţia efectului de memorie.

Concluzii

În microanaliza gazcromatografică cu programare de temperatură este necesar să se acorde multă atenţie tipului constructiv al vaporizatorului aparatului folosit. Vaporizatoarele de tipul *a* din figura 1 nu sînt adecvate. Se impune să se determine prin măsurători curba de repartiţie a temperaturilor pe vaporizator şi în acest fel să se clarifice datele legate de admisia gazului purtător.

Bibliografie

1. Kolloff, R. H. Analytic Chem., **34**, 1964, p. 1 840.
2. Mizuno, G., Jarvis, D. şi Chipault, J. R. J. Gas. Chromatogr. nr. 6, 1968, p. 179.
3. Tamsma, A., Kurtz, F. E., Rainey, N. şi Pallansch, M. J J. Gas Chromatogr. nr. 5, 1967, p. 271.
4. Tucknott, O. J. şi Williams, A. A. Analytic. Chem., nr. 41, 1969, p. 2 086.
5. Krejči, M., Hána, K. şi Roudná, M. J. Chromatogr., nr. 41 1969, p. 145.
6. Dressman, R. C. J. Chromatogr. Sci. nr. 8, 1970, p. 265.
7. Baker, R. A. J. Chromatogr. nr. 4, 1966, p. 418 (vezi şi [6] citat).
8. Smith, E. D. şi Sorrells, K. E. J. Chromatogr. Sci. nr. 9, 1971, p. 15.

✧ ✧ ✧ ✧

Monica Oltenaşu şi H. Knall

Studiul asupra comportării la iradiere a răşinilor schimbătoare de ioni de tip vionit. II. Răşini schimbătoare de cationi

Utilizarea răşinilor schimbătoare de ioni în reprocesarea combustibililor nucleari, purificarea sau controlul *p*H-ului la reactorii răciţi cu apă, cere acestora rezistenţă deosebită în cîmp de radiaţii.

În tehnica nucleară se utilizează răşini schimbătoare de ioni preparate prin polimerizarea monomerilor organici şi reticulate pentru o bună stabilitate fizică [1—7].

Este cunoscut faptul că materialele organice sînt sensibile la radiaţiile ionizante, ceea ce a dus la diferite investigaţii asupra stabilităţii fizice şi chimice a răşinilor schimbătoare de ioni, în condiţii de iradiere [8—13].

În ceea ce priveşte comportarea răşinilor schimbătoare de cationi, interesul a fost îndreptat către răşinile de tip copolimer al stirenului cu divinilbenzenul, sulfonate, puternic acide [1, 2, 12, 14].

La iradierea cu cuante gama, toţi cationiţii pierd capacitatea de schimb prin scindarea grupelor sulfonice [8, 9, 11, 12, 15, 16] şi duc la apariţia unor noi grupări slab acide fenolice sau carboxilice [8, 15, 14]. Unii autori pun acest efect pe seama radiolizei directe a răşinii [15, 17], în timp ce alţii [4, 18] presupun că degradarea răşinii are loc prin acţiunea produşilor de radioliză ai apei asupra legăturilor din macromoleculă. Lucrări recente aduc în discuţie faptul că degradarea răşinii se explică prin ambele mecanisme [2].

Toţi autorii semnalează scăderea capacităţii totale de schimb a răşinilor schimbătoare de cationi după iradiere, la doze depăşind 10^8 şi uneori 10^9 rad.

Degradarea răşinii însoţită de pierderea proprietăţilor de schimb se observă la doze mai mari de 10^9 rad.

Iradiate în stare umedă, răşinile se degradează mult mai puternic decît în stare uscată; se presupune că acest lucru se petrece în urma reacţiilor speciilor intermediare: electronul hidratat, atomii de hidrogen şi radicalii hidroxil.

Partea experimentală

Cationitul Vionit CS-3, ales pentru studiu, a fost recoltat din şarjele curente produse de Combinatul chimic Victoria, cu un grad de reticulare 8% DVB. Pentru gradele de reticulare superioare au fost sintetizate în laborator răşinii cationice cu 10, 14, 18, 22% DVB.

Pregătirea răşinii în vederea iradierii s-a făcut prin trecerea totală în forma ionică dorită. Astfel:

— pentru forma Na^+ (forma de livrare) răşina s-a spălat cu apă distilată şi s-a tratat apoi cu o soluţie de NaOH 1 N, pînă la egalarea concentraţiilor soluţiilor influente şi efluente. S-a făcut apoi spălarea pînă la *p*H neutru;

— pentru forma H^+ s-a tratat răşina pe o coloană cu o soluţie de HCl 1 N, urmată de spălarea cu apă distilată;

— pentru formele Ca^{2+} şi Fe^{3+} răşina s-a trecut mai întîi din forma Na^+ în forma H^+, s-a spălat, apoi s-a tratat cu soluţie de $CaCl_2$ 10% şi, respectiv, $FeCl_3$ 10% urmate de spălare pînă la dispariţia ionului clor.

În timpul lucrului, răşina s-a afînat şi s-a menţinut permanent acoperită cu soluţie.

Iradierea răşinii s-a făcut în fiole de sticlă cu dop rodat în care răşina a fost introdusă în forma ionică dorită peste care s-a adăugat apă bidistilată preiradiată la sursa de ^{60}Co de 10 000 Ci a Institutului de fizică atomică.

Caracteristicile răşinii. În vederea studiului răşinii înainte şi după iradiere s-au ales următoarele proprietăţi:

— capacitatea totală de schimb (C_T, m val/g răşină uscată) determinată prin metoda statică în soluţie de NaOH 0,1 N care caracterizează grupele funcţionale capabile de schimb;

— conţinutul de apă al răşinii (E, g apă/g răşină uscată) determinat prin centrifugare;

— greutatea specifică (γ, g/ml) prin metoda picnometrică;

— aspect fizic al răşinii, aspect macroscopic.

Toate răşinile studiate au fost spălate de produşii de distrucţie, şi apoi tratate corespunzător.

Rezultate şi discuţii

Variaţia capacităţii totale de schimb a cationitului puternic acid CS-3 × 8. Variaţia capacităţii totale de schimb cu doza de iradiere pentru Vionit CS-3 cu grad de reticulare normal (8% DVB) s-a studiat pentru formele ionice H^+, Na^+, Ca^{2+}, Fe^{3+}, lucrînd la dozele integrale de: 10^6, 10^7, 10^8, $8 \cdot 10^8$, 10^9 rad.

Din figura 1 se observă că răşina începe să-şi modifice proprietăţile la o doză depăşind $1 \cdot 10^8$ rad. Peste această doză capacitatea de schimb începe să scadă, ajungînd pentru forma H^+ la o pierdere de 12,7% din capacitatea iniţială la $D_i = 10^9$ rad.

La doze mici, capacitatea de schimb are o ușoară creștere, pentru ca apoi la doza $1 \cdot 10^7$ rad. să înceapă să scadă.

În ceea ce privește influența ionului de schimb asupra stabilității rășinii se observă următoarele:

— pentru formele H^+ și Na^+ scăderea capacității începe la doze depășind 10^7 rad, forma Na^+ fiind însă mai stabilă decît forma H^+, astfel la $D_i = 10^9$ rad. capacitatea ei scade doar cu 8,1%;

— în forma Ca^{2+} pînă la doza $1 \cdot 10^8$ rad. capacitatea de schimb nu se modifică; peste $1 \cdot 10^8$ rad., scăderea se accentuează, iar la 10^9 rad. scade sub valoarea capacității în forma Na^+ (fig.1);

— forma Fe^{3+} este cea mai stabilă, valorile capacității de schimb menținîndu-se foarte aproape de cea inițială, chiar la doza de $1 \cdot 10^9$ rad.

În apele de spălare ale rășinilor după iradiere la $1 \cdot 10^9$ rad., s-a indentificat ionul SO_4^{2-}, iar *p*H-ul a fost acid, dovadă că s-a produs ruperea grupării de schimb cu formarea probabilă a acidului sulfuric în soluție, iar procesul de degradare se intensifică.

Variația conținutului de apă (E) cu doza de iradiere. Conținutul de apă pe rășină crește cu mărirea dozei, cu valori mici pînă la $D_i = 1 \cdot 10^8$ rad., după care creșterea devine mai rapidă, dovadă că peste această doză integrală încep modificări în rețeaua macromoleculară (fig. 2).

Conținutul de apă prezintă creșteri mai mari pentru formele Ca^{2+} și Fe^{3+} decît pentru H^+ și Na^+, ceea ce înseamnă că ionii cu valență superioară nu reușesc să aibă o acțiune protectoare pentru rășină.

Deși capacitatea de schimb nu se modifică semnificativ pentru formele Ca^{2+} și Fe^{3+}, variația conținutului de apă conduce la ideea că energia radiației gama nu mai acționează pe legătura C—S, pe care ionul Fe^{3+} o stabilizează oarecum, ci degradează lanțul macromolecular; dovada o face creșterea conținutului de apă la D_i mai mare de 10^8 rad.

Variația greutății specifice γ. Pe figura 3 se poate urmări variația greutății specifice a rășinilor în formele ionice studiate, pînă la doze de $1 \cdot 10^8$ rad., unde nu apar modificări deosebite. Variația acestui parametru este aproape liniară, dovadă că pînă la această doză se poate opera cu rășina în toate formele ionice amintite fără a se produce transformări importante. Literatura de specialitate indică scăderi de greutate specifică la cationiți la doze de 10^{10} rad, domenii în care la noi nu s-a ajuns [12, 15].

Aspectul fizic al rășinii. Rășinile iradiate după spălarea de produșii de distrucție au eliberat un lichid galben închis, însă granulele nu au avut tendința de a se lipi între ele. Separat s-au studiat la microscop granulele de rășină înainte și după iradiere. În forma Ca^{2+} apar granule fisurate după spălarea de produșii de distrucție pentru rășina iradiată la $D_i = 8 \cdot 10^8$ rad.

În forma Fe^{3+} granulele după iradiere sînt perfect sferice, fără urme de degradare.

Influența gradului de reticulare asupra stabilității rășinilor schimbătoare de cationi. S-au preparat în laborator mostre de rășină Vionit CS-3 cu grade de reticulare mai mari decît cel normal, și anume x = 10, 14, 18, 22.

Pentru gradele de reticulare alese s-au studiat formele ionice H^+ și Na^+, lucrînd în toate cazurile cu aceeași doză debit la o doză integrală $D_i = 1 \cdot 10^8$ rad.

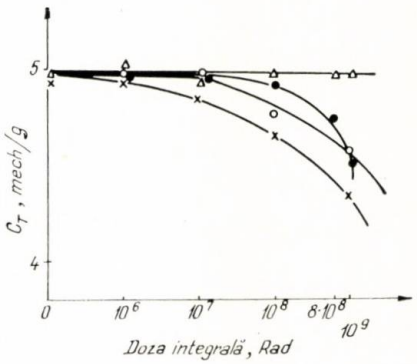


Fig. 1. Variația capacității totale de schimb C_T cu doza de iradiere, pentru CS-3×8 iradiat în diferite forme ionice.

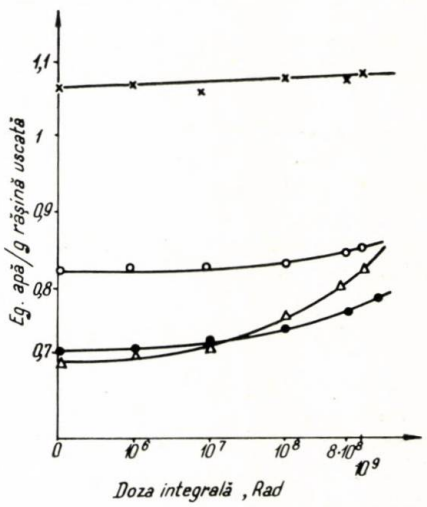


Fig. 2. Variația conținutului de apă E cu doza de iradiere, pentru (CS-3×8 iradiat în diferite forme ionice).

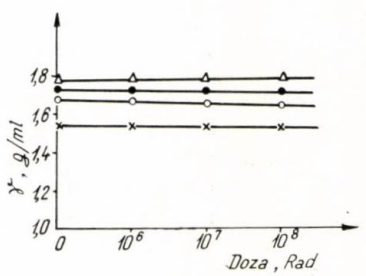


Fig. 3. Variația greutății specifice γ, cu doza de iradiere, pentru Vionit CS-3×8 iradiat în diferite forme ionice.

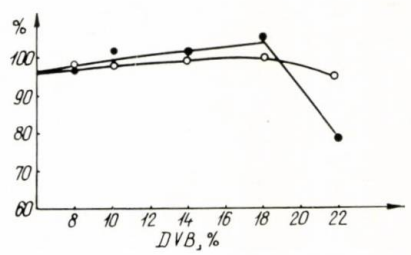


Fig. 4. Modificarea capacității totale de schimb C_T pentru Vionit CS-3 cu grade de reticulare diferite, iradiat la $D_i = 1.10^8$ rad, lucrînd cu o doză debit $D_d = 1{,}08 \cdot 10^6$ rad/h.

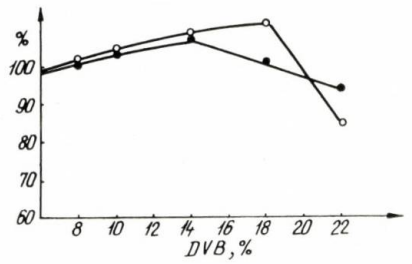


Fig. 5. Modificarea conținutului de apă E pentru Vionit CS-3 cu grade de reticulare diferite, iradiat la $D_i = 1.10^8$ rad cu $D_d = 1{,}08 \cdot 10^6$ rad/h.

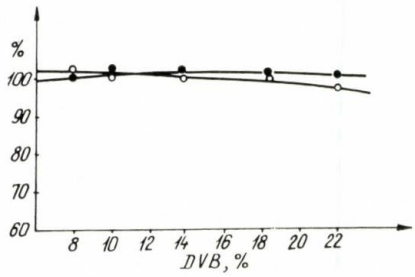


Fig. 6. Modificarea greutății specifice pentru Vionit CS-3 cu grade de reticulare diferite, iradiat la $D_i = 1 \cdot 10^8$ rad lucrînd cu $D_d = 1{,}08 \cdot 10^6$ rad/h.

Pentru forma H^+ cu $x = 10, 14, 18$, capacitatea de schimb rămîne constantă sau are o mică creștere pentru ca la $x = 22$ să scadă cu 23% (fig. 4). În forma Na^+ capacitatea de schimb nu se modifică cu doza pentru $x = 10, 14, 18$, dar scade la $x = 22$ cu 4,9% (mult mai puțin decît în forma H^+). Aceasta înseamnă că un grad de reticulare prea mare duce la instabilitatea rășinii. Gradele de reticulare la care capacitatea rămîne aproape neschimbată sînt $x = 14$ și $x = 18$.

Urmărind variația conținutului de apă (fig. 5) se remarcă:

— pentru forma H^+ conținutul de apă crește la $x = 8, 10, 14$, rămîne neschimbat la $x = 18$ și scade pentru $x = 22$;

— pentru forma Na^+ conținutul de apă crește de la $x = 8$ pînă la $x = 18$, iar la $x = 22$ scade cu 16, 72%.

Modul în care variază conținutul de apă pe rășină, care dă indicații directe despre rețeaua macromoleculară, dovedește că un grad prea ridicat de reticulare duce la instabilitatea rășinii la radiații. Rezultatele experimentale arată că un grad de reticulare depășind $x = 18$ nu mai prezintă garanția în lucru sub radiații.

Variația greutății specifice cu doza de iradiere pentru diferitele grade de reticulare nu dă indicații suplimentare despre procesele care au loc pe rășină (fig. 6).

Tabela 1

COMPORTAREA LA IRADIERE CU CUANTE γ DE Co^{60} A UNOR TIPURI DE RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE CATIONI SIMILARE CU PRODUSUL ROMÂNESC

Tipul rășinii	Grupa funcțională	Denumirea comercială	Firma și țara producătoare	Capacitatea totală de schimb la livrare	Doza la care s-a iradiat [Rad.]	Pierdere de capacitate după iradiere, %
Cationit puternic acid copolimer stiren cu divinil benzen sulfonat		AMBERLITE IR-120	Rohm and Haas Co U.S.A.	—	1×10^8	3,5
	SO_3 H^+	DOWEX 50	Dow Chemical Co U.S.A.	3,55	$3{,}2 \times 10^7$	10,4
	SO_3 Na^+	DOWEX 50	Dow Chemical Co U.S.A.	3,55	$3{,}2 \times 10^7$	6,5
	SO_3 H^+	DIAION SK-1	JAPONIA	3,52	$3{,}2 \times 10^7$	9,1
	SO_3 H^+	KU-2	U.R.S.S.	5,2	3×10^8	3,5
	SO_3 H^+	KATEX S-10	R. S. CZECHOSLOV.	—	3×10^8	13
	SO_3 H^+	VIONIT CS-3	R.S.R.	4,98	1×10^7 1×10^8	2,5 6,5
	SO_3 Na^+	VIONIT CS-3	R.S.R.	4,98	1×10^7 1×10^8	0,41 4,02
	SO_3 H^+	IMAC C12	—	5	6×10^8	7

Concluzii

Răşinile schimbătoare de cationi de tip Vionit CS-3 au o bună comportare în ceea ce priveşte stabilitatea la radiaţii şi se situează alături de produsele similare de fabricaţie străină (tabela 1).

Cationitul cu grad de reticulare $x = 8$ iradiat în diferite forme ionice este cel mai puţin stabil în forma H^+ şi cel mai stabil în forma Fe^{3+}.

Pentru toate formele ionice studiate, gonflarea creşte cu creşterea dozei.

Doza pînă la care se poate opera cu răşina CS-3 este de maximum $1 \cdot 10^8$ rad. Peste această doză au loc ruperi ale grupării de schimb dovedite prin prezenţa ionului SO_4^{2-} în apele de spălare, urmate de ruperea lanţului macromolecular, evidenţiată prin creşterea conţinutului de apă pe răşină.

Rezistenţa mecanică a răşinii este bună pînă la $1 \cdot 10^8$ rad; la $D_i = 1 \cdot 10^9$ rad începe deformarea granulelor, care, după pierderea sfericităţii, se fisurează.

Prin mărirea gradului de reticulare se realizează o oarecare stabilitate la radiaţii, însă la un grad mai mare de $x = 18$ răşina se degradează.

La grad de reticulare $x = 22$ gonflarea şi capacitatea de schimb scad şi răşina nu-şi mai menţine proprietăţile iniţiale.

Bibliografie

1. Diestvie ionizuruiuscih izlucenie na ionobmeniie materiali atomizdat, 1965.
2. Clay, P. G., Hall, G. R., Rahman, M. K. şi Rashid, M. J. Appl. Polym. Sci, **14**, 1970, p. 2 167.
3. Hall, G. R., Cloete, F. D. şi Hartland, S. Proceedings of Third Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva), **10**, 1964.
4. Kolditz, L. şi Wendi, I. Z. Chem., **10**, 1966.
5. Chiseleva, E. D., Chmutov, K. V. şi Kulighina, N. V. Zh. fiz. khim., **44**, 1970, p. 476.
6. Skorohod, O. R. şi Ovsianco, L. M. Zh. fiz. khim, **39**, 1965, p. 2 553.
7. Skorohod, O. R. şi Stankievici, J. V. Zh. fiz. khim., **42**, 1968, p. 516.
8. Yee, W. C. şi Davis, W. USAEC Report-ORNL-P-661, 1964.
9. Nater, K. A. Proceedings of the third Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva), **29**, 1958, p. 238.
10. Semuşin, A. M., Cuzin, I. A. şi Galitkaia, I. A. Kolloid, J **30**, 1968, p. 446.
11. Wuckel, L., Niese, E. şi Koch, W. Isotopen Technik, **2**, 1962, p. 303.
12. Chiseleva, E. D., Chmutov, K. V. şi Krupnova, V. N. Zh. fiz. khim. **36**, 1962, p. 2 457.
13. Chiseleva, E. D., Chmutov, K. V. şi Clientovskaia, M. M. Zh. Fiz. khim., **39**, 1965, p. 771.
14. Chiseleva, E. D., Chmutov, K. V. şi Krupnova, V. N. Zh. Fiz. khim., **36**, 1962, p. 2 707.
15. Pešek, M. Jaderna Energie, **14**, 1963, p. 313.
16. Tulupov, P. E. şi Kasperovich, A. I. Zh. Fiz. khim. **42**, 1968, p. 1 978.
17. Pešek, M. Radioizotopy, **27**, 1967, p. 151.
18. Chiseleva, E. D., Chmutov, K. V., Clientovskaia, M. M. şi Lu, V. P. Zh. Fiz. khim. **41**, 1967, p. 1 590.

RECENZII

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage **Natrium,** Ergänzungsband, Lieferung 6, **Halogenide (Manualul lui Gmelin de chimie anorganică)** ediţia a 8-a, Sodiu, volum suplimentar, Secţiunea a 6-a, Halogenuri), Verlag Chemie GmbH — Weinheim/Bergstr., 1973, XIV, 42 p., cu 85 fig. format 250×175 mm.

Cantitatea enormă de material documentar existentă cu privire la elementul sodiu a necesitat redactarea materialului în mai multe secţiuni. Astfel, tehnologia sodiului şi a combinaţiilor sale, elementul şi combinaţiile sale — cu excepţia halogenurilor au fost descrise în primele cinci secţiuni ale volumului suplimentar „sodiu", iar halogenurile au fost prezentate în alte două secţiuni.

În secţiunea a 6-a sînt tratate combinaţiile anhidre, spaţiul cel mai mare fiind rezervat halogenurilor solide.

După un capitol introductiv asupra obţinerii halogenurilor de sodiu (obţinere în stare pură, obţinere de cristale cu ioni străini sau incluziuni, obţinerea unor forme speciale, date termodinamice referitoare la formare), urmează un capitol cu privire la transformări de faze (vaporizare, condensare, topire, solidificare) pentru a se trece apoi la halogenuri în stare de vapori (molecule, constituţie, proprietăţi). Cel mai important capitol, care ocupă peste 80% din text, se referă la proprietăţile fizice ale halogenurilor de sodiu solide, şi anume, în stare de cristale, neperturbate, perturbate (deformate sau iradiate) şi impurificate. Aici sînt prezentate numeroase date cu privire la proprietăţile legăturilor, proprietăţile structurale şi cristalografice, dinamice şi energia de reţea, proprietăţile mecanice şi termice, electrice şi magnetice, proprietăţile optice şi spectrele. Un aspect special îl constituie descrierea centrelor colorate la cristalele perturbate şi impurificate.

Ca proprietăţi fizice ale halogenurilor de sodiu în stare topită sînt prezentate: structura, tensiunea superficială, densitatea, dilatarea termică, compresibilitatea, funcţiile termodinamice, difuzia, capacitatea calorică, susceptibilitatea specifică, conductibilitatea electrică, forţa termoelectrică, proprietăţile optice.

Secţiunea se încheie cu descrierea comportării chimice a halogenurilor de sodiu. Ca şi celelalte volume şi secţiuni din enciclopedia Gmelin, secţiunea prezentată cuprinde o bogată bibliografie adusă la zi pînă în 1971, uneori chiar şi mai departe. De asemenea, tabla de materii este tradusă în limba engleză, ca şi subtitlurile de la marginea textului.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, **Natrium,** Lieferung 7, **Halogenide (Manualul lui Gmelin de chimie anorganică),** ediţia a 8-a, Sodiu, volum suplimentar, Secţiunea a 7-a, Halogenuri), Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 1973, XVI + 351 p., 143 fig. format 250×175 mm.

Partea finală a volumului suplimentar referitor la „Sodiu" — secţiunea a 7-a — începe cu sistemele halogenură de sodiu — H_2O în care sitemul NaCl—H_2O are o pondere mai mare, ţinînd seamă că există multiple studii referitoare la această problemă, chiar în domeniul presiune supracritică — temperatură.

În capitolul următor „Soluţiile apoase ale halogenurilor de sodiu", după noţiunile introductive referitoare la date termodinamice de formare şi la natura soluţiilor în apă şi în vapori, sînt discutate: difuzia, osmoza şi dializa, densitatea, volumul specific şi cel aparent, volumul parţial, dilatarea termică, compresibilitatea, viteza, dispersia şi absorbţia sunetului, relaţia dintre volum, presiune, temperatură şi concentraţie, la presiuni mai ridicate, forţe superficiale, viscozitatea, conductivitatea termică, entalpia soluţiei, entalpia aparentă şi cea parţială, căldura specifică, căldură molară aparentă, căldura molară parţială a solutului, entalpia liberă a soluţiei, entalpia liberă parţială a apei şi a solutului, entropia soluţiei, entropia liberă parţială a apei şi a solutului, proprietăţile magnetice, electrice, optice, comportarea electrochimică. Aproape toate din aceste proprietăţi sînt tratate pentru fiecare halogenură de sodiu în parte, pentru ca, în modul acesta, să se poată face mai bune comparaţii.

În continuare sînt prezentate sistemele halogenură de sodiu — D_2O, halogenură de sodiu — D_2O—H_2O, precum şi sistemele neapoase de halogenură de sodiu (ca, de exemplu, NaF—HF; NaCl—HCl—H_2O; NaBr—HBr—H_2O; halogenură de sodiu — NH_3). Foarte detaliat este descris capitolul referitor la soluţiile neapoase ale halogenurilor de sodiu în multipli dizolvanţi anorganici şi organici. În final, sînt arătate 22 de sisteme cu două sau mai multe halogenuri de sodiu, precum şi diferite polihalogenuri de sodiu. Ca şi în secţiunea precedentă a volumului, bogata bibliografie este adusă la zi pînă în 1971, şi uneori mai departe. Prezenţa traducerii în limba engleză a tablei de materii şi a subtitlurilor de la marginea textului, uşurează documentarea pentru mulţi care nu posedă perfect limba germană.

I. Muntean, Manuela Halus

Analiza uleiurilor minerale aditivate prin spectroscopia de absorbție în infraroșu

Utilizarea pe scară largă a uleiurilor lubrifiante aditivate impune elaborarea unei metode de identificare calitativă și dozarea aditivilor conținuți în aceste uleiuri. Spectroscopia de absorbție în infraroșu este o cale foarte adecvată acestui scop. Această metodă este condiționată de existența unor benzi de absorbție caracteristice, neinterferate, precum și de eliminarea influențelor datorate uleiului de bază.

Există un mare număr de aditivi care posedă benzi suficient de caracteristice, permițînd identificarea lor, fără a fi necesară o separare prealabilă. În unele cazuri însă separarea aditivilor este necesară. Jenkins [1] a întrebuințat în acest scop metode ca dializa, cromatografia, hidroliza și extracția. În lucrarea prezentă se arată că aditivi de tipul dialchilditiofosfat, sulfonați, fenați și polimeri metacrilici pot fi identificați direct în ulei, fără a fi separați.

Din studiul spectrelor unei serii întregi de aditivi de același tip se constată că frecvența benzilor depinde de natura și de mărimea substituenților [3—7]. Pe de altă parte, poziția benzilor poate fi influențată și de natura solventului, în cazul nostru, uleiul. De aceea, deși în literatura de specialitate există deja publicate materiale referitoare la spectrele în infraroșu ale aditivilor puri, pentru a-i recunoaște cu certitudine în uleiuri este necesar să se dispună de un atlas propriu, conținînd spectrele soluțiilor de aditivi în ulei, în concentrațiile utilizate în mod curent.

După cum s-a amintit, calitatea spectrului în infraroșu este condiționată și de eliminarea benzilor proprii ale uleiului de bază. Acest lucru se realizează prin compensarea cu acest ulei. În cazul în care nu există uleiul de bază, von Langermeersch [2] recomandă utilizarea unui ulei asemănător, pornind de la ipoteza că uleiurile pot să se încadreze în cinci tipuri distincte, după aspectul spectrelor în IR în regiunea 900—650 cm^{-1}. Pentru compensare autorul citat alege uleiul al cărui spectru se apropie cel mai mult de cel al uleiului analizat. Clasificarea uleiurilor în cele cinci tipuri nu este lipsită de obiecțiuni, după cum arată Melpolder [8].

În prezenta lucrare se constată că se poate realiza un ulei aproape identic cu cel neaditivat prin separare cromatografică pe silicagel. Toți aditivii, cu excepția unor polimeri (de exemplu poliizobutilenă) rămîn, în cea mai mare parte, după eluția cu eter de petrol și benzen, în coloană, împreună cu rășinile. Uleiul recuperat prin evaporarea solvenților servește la compensare.

Au fost examinați 25 de aditivi românești și străini, totuși, scopul acestei lucrări este studierea aditivilor și a uleiurilor aditivate de producție românească.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Aparatura

Înregistrarea spectrelor în IR s-a făcut cu ajutorul unui spectrofotometru UR-20, Carl Zeiss, în următoarele condiții:

— fanta	4,1
— viteza de înregistrare	64 cm^{-1}/min
— raport de înregistrare	10 mm/100 cm^{-1}
— prisma de NaCl	
— cuva de NaCl	0,04 cm grosime a stratului.

2. Aditivii studiați

Au fost studiați 25 de aditivi, dintre care: nouă dialchilditiofosfați, un fenat, opt sulfonați și șapte polimeri de tip metacrilic.

Spectrele lor au fost examinate în soluție de ulei mineral de viscozitate medie (ulei 405), căutînd să se determine limita la care mai pot fi identificați cu certitudine, precum și concentrația optimă pentru identificare. S-a compensat cu uleiul 405 neaditivat.

3. Studiul spectrelor

Dialchilditiofosfați. Benzile care au fost luate în considerare corespund vibrației grupei P—O—C de la aproximativ 1 000 cm^{-1}, vibrației grupelor P—S de la aproximativ 540 cm^{-1} și P = S de la 600 cm^{-1}.

În funcție de lungimea și de natura substituentului alifatic, frecvențele grupelor P—O—C și P—S sînt prezentate în tabela 1. Același sens al deplasă-

Tabela 1

FRECVENȚELE BENZILOR P—O—C ȘI P—S ÎN FUNCȚIE DE NATURA SUBSTITUENTULUI

Substituent	Frecvența, cm^{-1}	
	P—O—C	P—S
n-C_4	1 032	546
i-C_4	1 035	567
n-C_8	1 028	555
i-C_8	1 030	556
n-C_{12}	1 000	555

rilor benzilor ca cel arătat în tabela 1 a fost constatat și de alți cercetători [6, 7].

Substituenții alifatici avînd catene cuprinzînd un număr mai mare decît patru metileni legați consecutiv, prezintă benzi de absorbție la aproximativ 720 cm^{-1}. Frecvența benzii datorită grupei P = S are valoarea de 675 cm^{-1}, care este destul de constantă. În cazul în care carbonul din grupa P—O—C aparține unui radical aromatic, frecvența benzii suferă o deplasare importantă spre valori mai mari, și anume la aproximativ 1 200 cm^{-1}. Totodată în cazul aditivului de acest tip studiat de autori mai apare o bandă intensă la 900 cm^{-1}, care n-a putut fi atribuită.

În figura 1 se arată spectrul unui dialchilditiofosfat de zinc provenit dintr-un alcool alifatic, iar în figura 2 se prezintă spectrul în IR al unui dialchilditiofosfat de zinc provenit dintr-un alchilfenol.

În cuve avînd grosimea stratului de 0,1 cm ditiofosfații pot fi identificați în concentrații destul de scăzute, de circa 0,1%, ceea ce reprezintă o limită acceptabilă, cunoscînd că în uleiuri concentrația lor este, de obicei, mai mare de 1%.

Utilizînd banda P—O—C (alchil), de la 1 000 cm^{-1}, respectiv P—O—C (aril) de la 1 200 cm^{-1}, ditiofosfații pot fi determinați cantitativ.

Fenați. În figura 3 este prezentat spectrul în IR al unui aditiv de tip fenat, în soluție de 3% în ulei 405. Pentru identificarea lui s-au utilizat benzile de la 1 180 cm^{-1} (vibrația de întindere C—O) și de la 1 520 și 1 600 cm^{-1} (absorbția nucleului benzenic), precum și cele două benzi din regiunea 3 500—3 600 cm^{-1} datorate vibrației grupei OH.

Banda de la 1 180 cm^{-1} este interferată atît de ditiofosfați, cît și de sulfonați și metacrilați. Benzile de la 1 520 și 1 600 cm^{-1} apar clar atunci cînd uleiul aditivat este compensat cu uleiul de bază. Identificarea este asigurată prin prezența benzilor din regiunea 3 600 cm^{-1}. De fapt, în această regiune apare o bandă la 3 500 cm^{-1} și alta la 3 620 cm^{-1} ceea ce denotă atît prezența oxidrilului neasociat (3 620), cît și a oxidrilului asociat intramolecular (3 530) [5, 8], după cum se vede în figura 3.

Sulfonați. Sulfonații prezintă două benzi atribuite una vibrației simetrice a grupei SO_2 la 1 145—1 200 cm^{-1} [3—5] și alta vibrației asimetrice a grupei SO_2 de la 1 370—1 420 cm^{-1} [3—5]. Prima dintre aceste benzi este inutilizabilă în prezența celorlalți aditivi, astfel că pentru identificare servește numai banda de la circa 1 420 cm^{-1}. Spectrele a doi sulfonați, unul de calciu, celălalt de bariu, nu prezintă deosebiri.

Banda 1 420 cm^{-1} fiind slabă, limita de identificare este destul de ridicată, și anume de circa 0,6%, pentru cuva de 0,1 cm grosime. Spectrul unui sulfonat este prezentat în figura 4.

Polimetacrilați. Aditivii de acest tip se identifică cu ușurință prin banda intensă de la 1 720 cm^{-1} (vibrația de valență C=O), care nu este interferată de către ceilalți aditivi studiați. Limita inferioară de identificare, lucrînd cu cuva de 0,1 cm, este de 0,3%. Banda poate fi utilizată pentru determinări cantitative. Spectrul unui metacrilat este prezentat în figura 5.

Amestecuri de aditivi. Baza identificării calitative a amestecurilor de aditivi dintr-un ulei mineral constă în prezența cel puțin a unei benzi, libere de interferențe, pentru fiecare tip de aditiv în parte. După cum se poate vedea din tabela 2 asemenea benzi există. O atenție deosebită la examinarea spectrului trebuie acordată regiunii 900—1 400 cm^{-1}, care este foarte încărcată. De mare ajutor la identificarea ditiofosfaților sînt benzile de la 550 și 675 cm^{-1}. Metacrilații se identifică ușor prin banda 1 720 cm^{-1}, iar pentru recunoașterea fenaților se folosește absorbția în regiunea 3 600 cm^{-1}, care completează informațiile furnizate de benzile 1 520 și 1 600 cm^{-1}. Se pot ivi greu-

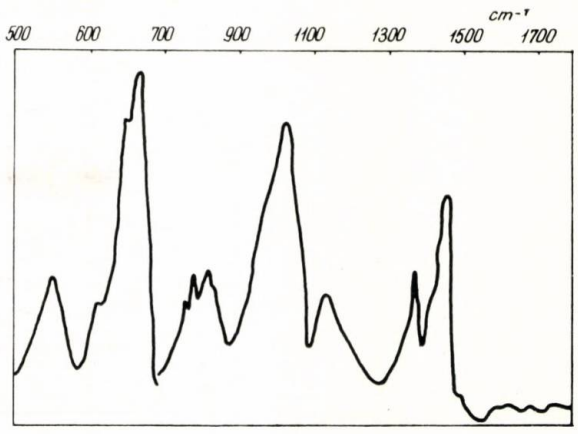


Fig. 1. Spectrul în IR al unui dialchilditiofosfat preparat prin esterificare cu alcool.

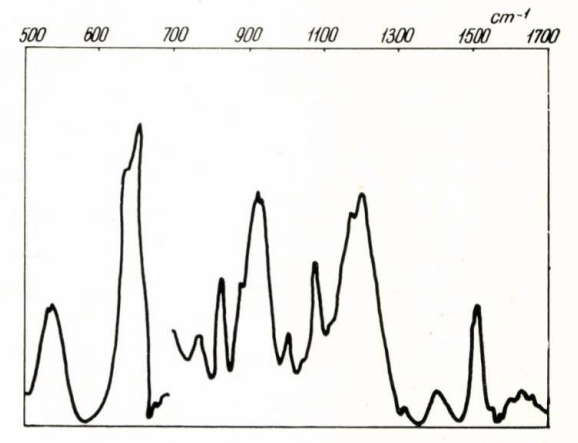


Fig. 2. Spectrul în IR al unui dialchilditiofosfat preparat prin esterificare cu alchilfenol.

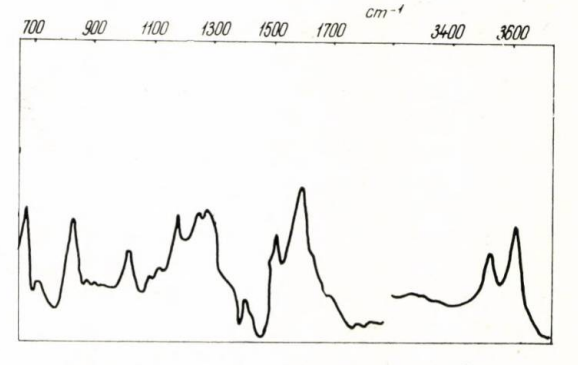


Fig. 3. Spectrul în IR al unui fenat de bariu.

Tabela 2

FRECVENȚELE CARACTERISTICE GRUPĂRILOR DIN ADITIVI

Grupa	Frecvența, cm^{-1}									
	550	675	1000	1200	1420	1520	1600	1720	3530	3620
P—S	+									
P=S		+								
P—O—C (alchil)			+							
P—O—C (aril)				+						
C—O				+						
OH asoc.									+	
OH neasoc.										+
Nucleu benz.						+	+			
sim. SO_2				+						
as. SO_2					+					
C=O								+		

tăți la identificarea sulfonaților, deoarece banda de la 1 420 cm^{-1}, singura neinterferată, este destul de slabă.

4. Obținerea spectrului

Pentru punerea în evidență cît mai clar a benzilor de absorbție caracteristice aditivilor trebuie să se elimine, prin compensare, influența uleiului de bază. Ideal ar fi, ca această compensare să se facă chiar cu uleiul respectiv, neaditivat. Deoarece acesta nu este totdeauna cunoscut, s-a căutat să se obțină acest ulei, ceea ce s-a reușit într-un mod satisfăcător prin cromatografierea uleiului aditivat. S-a plecat de la constatarea că amestecul fracțiunilor de hidrocarburi saturate și aromatice, obținute prin eluția cu eter de petrol și benzen la cromatografierea unui ulei, pe o coloană cu silicagel și care reprezintă circa 97% din uleiul mineral, este practic identic, din punct de vedere spectral, cu uleiul integral, ceea ce se poate vedea comparînd figurile 6 și 7.

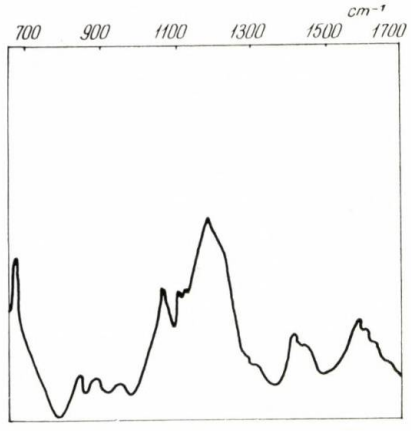


Fig. 4. Spectrul în IR al unui sulfonat de bariu.

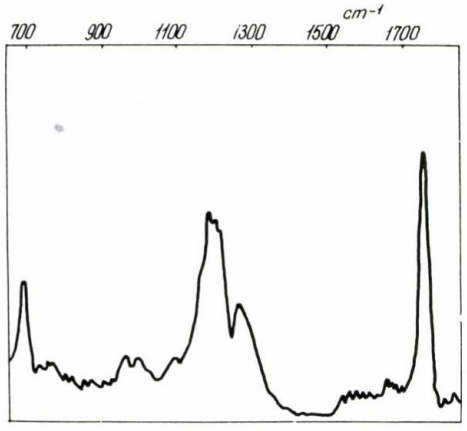


Fig. 5. Spectrul în IR al unui polimer metacrilic.

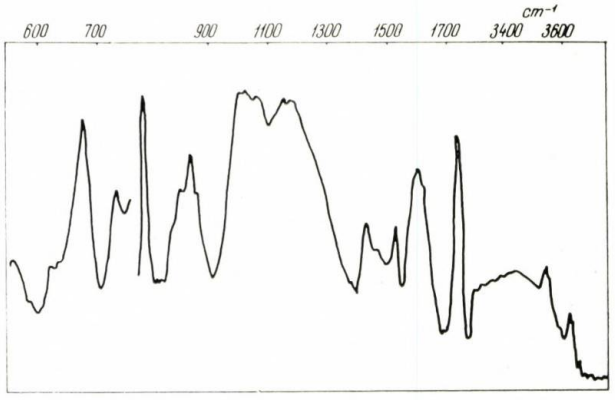


Fig. 6. Spectrul în IR al unui ulei aditivat, compensat cu uleiul de bază.

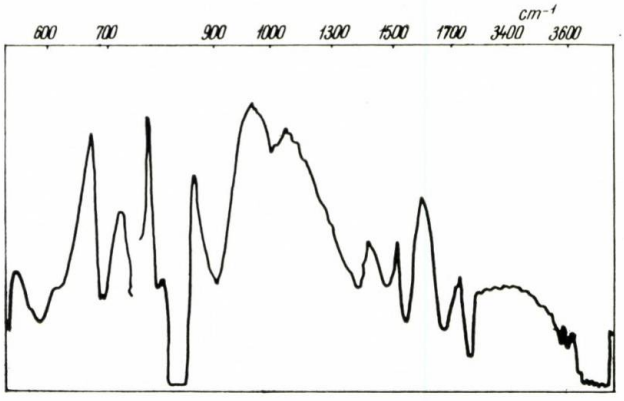


Fig. 7. Spectrul unui ulei aditivat (același cu cel din fig. 6), compensat cu uleiul recuperat pe cale cromatografică.

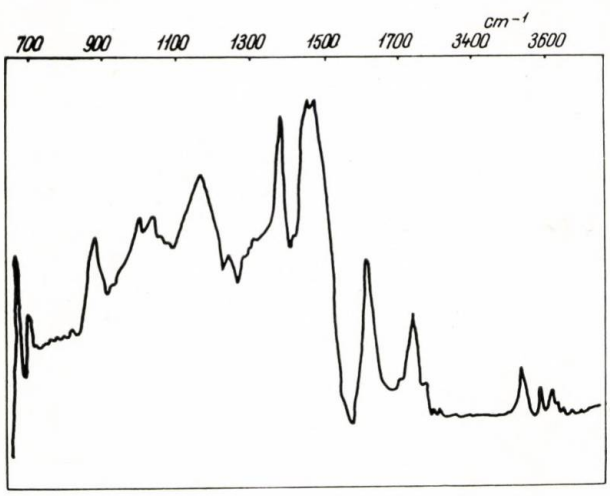


Fig. 8. Spectrul în IR al fracției recuperate din eluatul benzenic al unui ulei aditivat (soluție 15%, în CCl_4).

În al doilea rînd, cercetîndu-se comportarea la cromatografiere pe silicagel a diferitelor clase de aditivi, s-a constatat că, în mod practic, aditivii studiați nu se eluează cu eter de petrol sau benzen, ci numai cu un eluent mai polar, cum este, de exemplu, alcoolul etilic. O excepție o constituie metacrilații, care sînt eluați, parțial și de către primii doi solvenți. Totuși, prezența metacrilaților nu deranjează recunoașterea acestora. O altă excepție, care la fel nu deranjează, o prezintă fenații care se regăsesc, parțial, în fracțiunea de benzen.

În concluzie, examinarea calitativă a unui ulei mineral aditivat se face astfel:

a. Se realizează un ulei de bază, practic identic din punct de vedere spectral, cu cel original, prin cromatografierea uleiului aditivat ce urmează a fi analizat. În acest scop se utilizează o coloană cromatografică lungă de 1 m, avînd diametrul de 15 mm, umplută cu silicagel. Se cromatografiază 2 g ulei aditivat. Se eluează cu 50 ml eter de petrol, și apoi cu 50 ml benzen. Aceste două fracțiuni reunite alcătuiesc, după evaporarea solventului, uleiul de compensație, practic lipsit de aditivi.

b. Se înregistrează spectrul în IR al uleiului de analizat (cuva de 0,04 cm), compensarea făcîndu-se cu uleiul preparat ca mai sus.

c. Se examinează spectrul și se atribuie benzile. În acest scop poate fi utilă și examinarea fracțiunii eluate cu benzen, deoarece în aceasta se poate identifica uneori mai ușor prezența celor două forme sub care se prezintă fenații, și anume formele neasociată și asociată intramolecular. În acest scop se îndepărtează benzenul, iar reziduul se redizolvă în tetraclorură de carbon pentru realizarea unei diluții de 15%. În figura 8 se arată spectrul unei asemenea soluții în care apar clar cele două benzi din regiunea 3 600 cm^{-1}.

Concluzii

În studiul de față s-a arătat posibilitatea identificării diferitelor clase de aditivi, direct în uleiul aditivat, fără separări prealabile. Pentru compensarea benzilor uleiului de bază se prepară un ulei practic identic cu acesta din urmă, pe cale cromatografică.

La identificare au servit următoarele benzi de absorbție:

— Pentru ditiofosfați sînt caracteristice benzile de la 1 000 cm^{-1} (P—O—C alchil), respectiv 1 200 (P—O—C aril). Existența ditiofosfaților este întărită și de prezența benzilor 550 cm^{-1} (P—S) și 675 cm^{-1} (P=S).

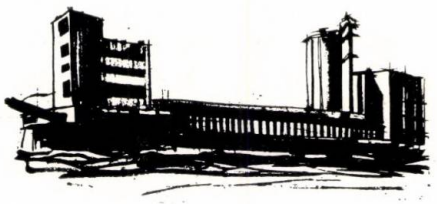
— Fenații pot fi identificați prin prezența benzii de la 1 600 cm^{-1}, datorate nucleului benzenic, dar care trebuie să fie completată cu banda de la 3 600 cm^{-1}, datorită grupării OH.

— Prezența sulfonaților se sprijină pe existența unei benzi destul de slabe, dar neinterferate, la 1 420 cm^{-1} (vibrația SO_2 asim.).

— Aditivii de tip polimetacrilic se identifică ușor prin vibrația grupei C=O la 1 720 cm^{-1}.

Bibliografie

1. Jenkins, G., Humphreys, G. J. Inst. Petr., **51**, nr. 493, 1965, p. 3.
2. von Langermeersch, A. V World Petroleum Congress, Sect. V, p. 65.
3. Nakanishi, K. Infrared Absorbtion Spectroscopy Practical Holden-Day Inc., San Francisco, 1962.
4. Rao, C. N. Chemical Applications of IR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1963.
5. Bellamy, L. J. The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen Co., Londra, 1959.
6. Rocket, J. Appl. Spectroscopy, nr. 16, 1962, p. 39.
7. Zinina, K. I. Neftehimia, nr. 4, 1965, p. 629.
8. Melpolder, F. W. V. World Petroleum Congress, Sect. V, p. 90
9. Avram, M. și Mateescu, Gh. Spectroscopia în infraroșu, aplicații în chimia organică. Ed. tehnică, București, 1966.



O. Toma şi T. Crişan

Determinarea prin spectroscopia de absorbţie atomică a urmelor de ioni metalici din silicatul de aluminiu folosit la cracarea catalitică

În procesele de cracare catalitică, impurificarea metalică a silicatului de aluminiu folosit drept catalizator constituie unul din factorii care îi influenţează negativ activitatea. Cunoaşterea cu precizie a conţinutului de impurităţi al acestor catalizatori este esenţială pentru o operare eficientă a proceselor de cracare catalitică.

Analiza chimică a catalizatorului nefolosit prezintă următoarea compoziţie (1): SiO_2, 59,01%; Al_2O_3, 21, 54%; CaO 1,13%; Na_2O 0,18%; P.C., 18,14%.

Analiza prin absorbţie atomică indică prezenţa în compoziţia catalizatorului şi a altor impurităţi, ca: fier, magneziu, zinc, mangan.

Metodele chimice folosite pentru determinarea acestor elemente sînt de lungă durată, uneori lipsite de sensibilitatea adecvată, necesitînd în plus şi un înalt grad de pregătire. Din aceste motive, ele nu sînt convenabile pentru un control de rutină. Utilizarea metodelor spectroscopice de emisie în scînteie, deşi sînt superioare celor chimice, implică alte dezavantaje [1, 2]. Confecţionarea etaloanelor, lucru destul de dificil de realizat, alegerea liniilor de standard internal, activitatea higroscopică etc. fac această metodă destul de complicată şi susceptibilă de erori mari.

Metoda spectroscopică de absorbţie atomică s-a dovedit cea mai indicată pentru dozarea urmelor de ioni metalici din silicaţi [3—6], implicînd o pregătire simplă a probei de analizat (tratare cu amestec de acizi), iar prepararea soluţiilor-etalon fiind lipsită de orice dificultate.

Aparatura folosită

S-a utilizat spectrofotometru de absorbţie atomică „UNICAM SP-90", prevăzut cu lămpi catodice de tip Hollow, dispozitiv de introducere automată a probelor SP-92, compresor de aer SP-93, şi înregistrator SP-20.

Condiţiile de lucru sînt date în tabela 1.

Reactivii folosiţi [7—8]

— Acid clorhidric concentrat p.a.
— Acid azotic concentrat p.a.
— Acid sulfuric concentrat p.a.
— Acid fluorhidric concentrat p.a.
— Acid percloric concentrat p.a.
— Soluţie-etalon de aluminiu, 5 g/l: 5 g aluminiu p.a. se solvă la cald într-un pahar Berzelius de 400 ml cu 100 ml HCl 1: 1. Soluţiile obţinute se trec într-un

Tabela 1

Element	Lungime de undă, mμ	Curent lampă, mA	Arzător	Fantă, mm	Extensie de scală	Presiune aer, kg/cm²	Presiune acetilenă, kg/cm²	Debit aer, l/min	Debit acetilenă, l/min	Înălţimea arzătorului, mm
Fier	248,3	15	aer-acetilenă tip fluture	0,15	×3	2,1	0,7	5	0,75	0,5
Calciu	422,7	12	aer-acetilenă tip fluture	0,8	×2	2,1	0,7	5	0,75	0,2
Sodiu	589,0	6	aer-acetilenă tip fluture	0,03	×0	2,1	0,7	5	0,3	1,0
Magneziu	285,2	4	aer-acetilenă tip fluture	0,1	×1	2,1	0,7	5	0,5	0,3
Zinc	213,9	12	aer-acetilenă tip fluture	0,4	×5	2,1	0,7	5	0,3	0,2
Mangan	279,5	12	aer-acetilenă tip fluture	0,2	×5	2,1	0,7	5	0,8	0,5

balon cotat de 1 l care se aduce la semn cu apă distilată.

— Soluție-etalon de clorură de lantan 20%; 2 g clorură de lantan ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$) p.a. se trec într-un balon cotat de 100 ml. Se aduce balonul la semn cu apă distilată.

— Soluție-etalon de fier, 200 mg/l: 0,2 g fier p.a. se solvă cu o cantitate minimă de apă regală. Soluția se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 l care se aduce la semn cu apă distilată.

— Soluție-etalon de calciu, 100 mg/l: 0,1 g calciu p.a. se solvă cu 20 ml HCl. Soluția se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 l sau se aduce la semn cu apă distilată.

— Soluție-etalon de sodiu, 50 mg/l: 0,1271 g clorură de sodiu (NaCl) c.p. se trec cantitativ într-un balon cotat de 1 l. Se adaugă 10 ml HCl și se aduce balonul la semn cu apă distilată.

— Soluție-etalon de magneziu, 10 mg/l: 0,1 g magneziu p.a. se solvă cu 20 ml HCl. Soluția se trece într-un balon cotat de 1 l care se aduce la semn cu apă distilată 10 ml din această soluție se pipetează într-un balon cotat de 100 ml. Se aduce balonul la semn cu apă distilată.

— Soluție-etalon de zinc, 100 mg/l; 0,1 g zinc p.a. se solvă cu 10 ml HCl. Soluția se trece într-un balon cotat de 1 l care se aduce la semn cu apă distilată.

— Soluție-etalon de mangan, 50 mg/l; 0,05 g mangan p.a. se solvă cu 10 ml HCl. Soluția se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 l, care se aduce la semn cu apă distilată.

Prepararea soluțiilor de etalonare

Soluții martor: în 6 creuzete de teflon se pipetează cîte 1 ml H_2SO_4; 4 ml HNO_3; 4 ml $HClO_4$, și 20 ml HF. Se țin creuzetele pe o baie de nisip, pînă ce soluțiile se evaporă la sec. Se adaugă apoi cîte 4 ml HNO_3; 4 ml $HClO_4$ și se evaporă din nou pînă la sec. Se pipetează în fiecare creuzet cîte 8 ml HCl și 20 ml apă, iar soluțiile obținute se trec cantitativ în 6 baloane cotate de 100 ml. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată.

Soluții de etalonare pentru fier: în 6 baloane cotate de 25 ml se pipetează cîte 6 ml din soluțiile-martor; 1,25 ml din soluția-etalon de aluminiu și 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ml din soluția-etalon de fier. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluție este folosită ca probă-martor. Celelalte soluții conțin cîte 4; 8; 12; 20 mg/l fier și sînt folosite la trasarea curbei de etalonare.

Soluții de etalonare pentru calciu: în 6 baloane cotate de 25 ml se pipetează cîte 5 ml din soluțiile-martor cîte 2 ml din soluția-etalon de clorură de lantan, 1 ml din soluția-etalon de aluminiu și 0; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0 ml din soluția-etalon de calciu. Se aduc baloanele la semn cu apă. Prima soluție este folosită ca probă-martor. Celelalte soluții conțin cîte 1,6; 3,2; 4,8; 6,4; 8,0 mg/l calciu și sînt folosite la trasarea curbei de etalonare.

Soluții de etalonare pentru sodiu: în 6 baloane cotate de 25 ml se pipetează cîte 6 ml din soluțiile-martor; 1 ml din soluția-etalon de aluminiu, și 0; 1,25; 2,50; 3,75; 5,0; 6,25 ml din soluția-etalon de sodiu. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluție este folosită ca probă-martor. Celelalte soluții conțin cîte 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 mg/l sodiu și sînt folosite la trasarea curbei de etalonare.

Soluții de etalonare pentru magneziu: în 6 baloane cotate de 25 ml se pipetează cîte 3 ml din soluțiile-martor; 0,6 ml din soluția-etalon de aluminiu; 0,5 ml din soluția-etalon de clorură de lantan și 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ml din soluția-etalon de magneziu. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluție este folosită ca probă-martor. Celelalte soluții conțin cîte 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 mg/l magneziu și sînt folosite la trasarea curbei de etalonare.

Soluții de etalonare pentru zinc: în 6 baloane cotate de 25 ml se pipetează cîte 12,5 ml din soluțiile-martor; 2,5 ml din soluția-etalon de aluminiu și 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ml din soluția-etalon de zinc. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluție este folosită drept probă-martor. Restul soluțiilor conțin cîte 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 mg/l zinc și sînt folosite la trasarea curbei de etalonare.

Soluții de etalonare pentru mangan: în 6 baloane cotate de 50 ml se pipetează cîte 25 ml din soluțiile-martor; 5 ml din soluția-etalon de aluminiu și 0; 0,75; 1,50; 2,25; 5,0; 3,75 ml din soluția-etalon de mangan. Se aduc baloanele la semn cu apă distilată. Prima soluție este folosită drept probă-martor. Celelalte soluții conțin cîte 0,75; 1,50; 2,25; 3,0; 3,75 mg/l mangan și sînt folosite la trasarea curbei de etalonare.

Pregătirea probei

Într-un creuzet de teflon, se cîntăresc la balanța analitică 0,5 g din proba de catalizator. Se adaugă 0,5 ml H_2SO_4; 2 ml HNO_3; 2 ml $HClO_4$ și 10 ml HF. Se ține creuzetul pe o baie de nisip pînă se evaporă la sec. Se adaugă apoi 2 ml HNO_3; 2 ml $HClO_4$ și se evaporă din nou pînă la sec. Reziduul obținut se solvă în 4 ml HCl și 10 ml apă distilată, iar soluția obținută este trecută cantitativ într-un balon cotat de 100 ml. Se aduce balonul la semn cu apă distilată. Pentru dozarea calciului și magneziului la soluția-probă se adaugă lantan în aceeași proporție, ca și la soluțiile de etalonare.

Analiza probei

Se pune în funcțiune aparatul pentru regim de lucru în absorbție și se folosesc extensiile de scală conform tabelei 1. Se trasează curbele de etalonare, reprezentînd pe abscisă concentrațiile soluțiilor de etalonare exprimate în mg/l, iar pe ordonată absorbțiile corespunzătoare lor (fig. 1, 2 și 3). Soluția-probă de măsurat este diluată cu un factor de diluție corespunzător pentru fiecare element în parte: $F = 2$ pentru fier, 2,5 pentru calciu, 2 pentru sodiu, 4 pentru magneziu, 1 pentru zinc și 1 pentru mangan.

Modul de calcul

Concentrația elementului de determinat, C_x, se calculează cu formula:

$$C_x = F \times \frac{C}{T} \times 100$$

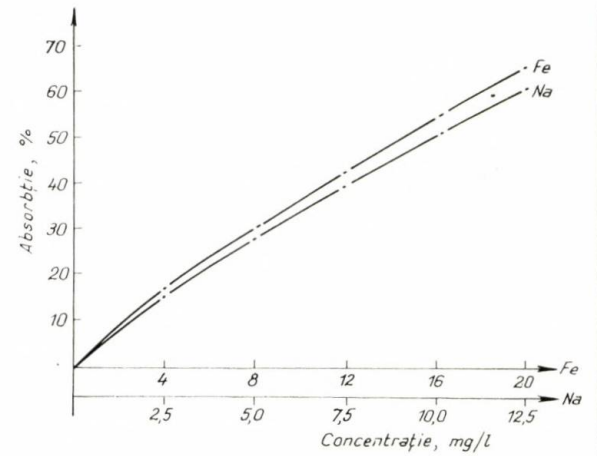


Fig. 1. Curbe de etalonare pentru fier şi sodiu.

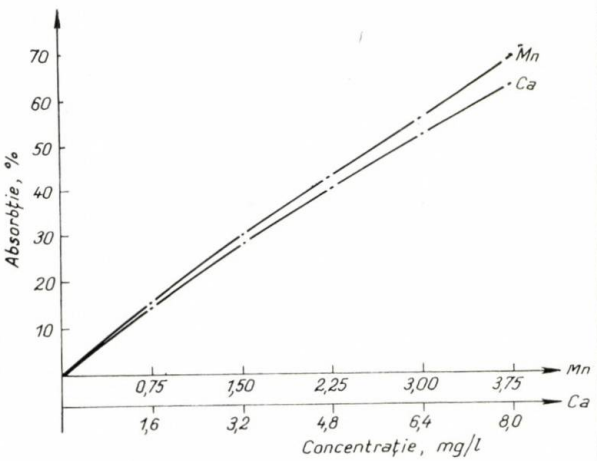


Fig. 2. Curbe de etalonare pentru mangan şi calciu.

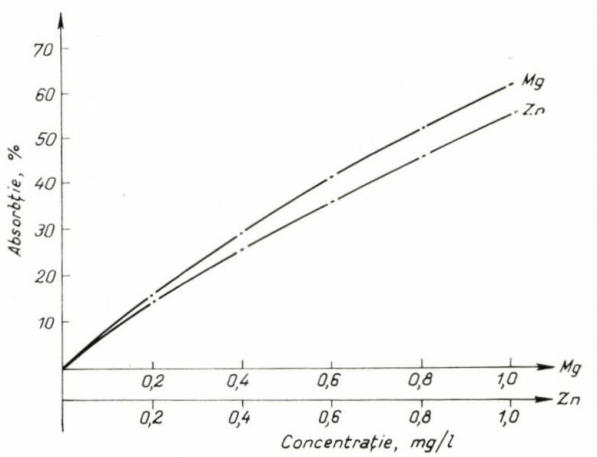


Fig. 3. Curbe de etalonare pentru magneziu şi zinc.

în care:

C_x este concentraţia în probă a elementului respectiv, %;

C — concentraţia elementului respectiv, corespunzătoare în curba de etalonare absorbţiei indicate de aparat pentru soluţia-probă, mg/l;

T — cantitatea de probă, conţinută de soluţia-probă nediluată, mg/l;

F — factorul de diluţie.

Tabela 2

a. REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU FIER

	Concentraţie, %		
	Catalizator nefolosit	Catalizator folosit	
		neregenerat	regenerat
Proba I	0,248	0,940	0,941
Proba II	0,253	0,920	0,940
Proba III	0,247	0,920	0,924
Proba IV	0,246	0,920	0,948
Medie	0,248	0,925	0,938
Eroare, %	0,80	0,81	1,03

b. REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU CALCIU

Proba I	0,151	0,279	0,307
Proba II	0,153	0,284	0,302
Proba III	0,155	0,292	0,307
Proba IV	0,154	0,284	0,302
Medie	0,153	0,284	0,304
Eroare, %	0,81	1,14	0,82

c. REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU SODIU

Proba I	0,175	0,171	0,203
Proba II	0,181	0,175	0,203
Proba III	0,181	0,175	0,212
Proba IV	0,175	0,171	0,203
Medie	0,178	0,173	0,205
Eroare, %	1,60	1,15	1,59

d. REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU MAGNEZIU

Proba I	0,0245	0,0483	0,0566
Proba II	0,0249	0,0483	0,0566
Proba III	0,0262	0,0491	0,0574
Proba IV	0,0258	0,0490	0,0558
Medie	0,0253	0,0487	0,0566
Eroare, %	2,50	0,80	0,70

e. REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU ZINC

Proba I	0,00309	0,00320	0,00399
Proba II	0,00299	0,00300	0,00419
Proba III	0,00300	0,00300	0,00399
Proba IV	0,00289	0,00320	0,00375
Medie	0,00299	0,00320	0,00399
Eroare, %	1,68	3,22	2,50

f. REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU MANGAN

Proba I	0,00263	0,0165	0,0164
Proba II	0,00261	0,0157	0,0172
Proba III	0,00262	0,0157	0,0172
Proba IV	0,00260	0,0157	0,0172
Medie	0,00261	0,0159	0,0170
Eroare, %	0,38	1,88	1,76

(urmare în pagina 389)

INCHEBA '73

Bratislava 23 — 30 iunie

Incheba 1973 — Bratislava

Tîrgurile internaţionale ale industriei chimice INCHEBA, care au loc în fiecare an în Bratislava, şi-au cîştigat popularitate şi considerare în multe ţări şi continente ale lumii. Deosebit de apreciată este această manifestare de către ţările membre în Consiliul de Ajutor Economic Reciproc, deoarece încă de la înfiinţare a creat şi dezvoltă în continuare condiţii favorabile de colaborare între ţările socialiste.

Anul acesta la Bratislava va avea loc al cincilea Tîrg internaţional jubiliar al industriei chimice INCHEBA '73 în perioada 23—30 iunie.

Al IV-lea Tîrg internaţional al industriei chimice INCHEBA '72 s-a încheiat cu succes datorită faptului că cifra totală de afaceri 1 682 788,— Kčs în paritate comercială a fost de trei ori mai mare faţă de rezultatele anului 1971. În special s-a dezvoltat activitatea comercială a întreprinderilor exportatoare din toate ţările membre ale C.A.E.R.-ului. În anul 1972 au luat parte 407 întreprinderi şi firme din Europa, S.U.A. şi Japonia; din care 76 firme sînt din ţările membre ale C.A.E.R., 80 din alte ţări, iar restul întreprinderi cehoslovace. Tîrgul a fost vizitat de 10 000 de specialişti şi oameni de ştiinţă din întreaga lume, ceea ce în mod semnificativ a subliniat faptul că acest tîrg nu urmăreşte numai scopuri comerciale, dar vrea să constituie totodată şi o amplă confruntare a nivelului actual al industriei chimice mondiale, dorind să contribuie la un bogat schimb de experienţă şi să creeze condiţii favorabile pentru realizarea celor mai diferite forme de colaborare internaţională în domeniul chimiei. La tîrgul din anul 1972, s-au expus produsele industriei chimice pentru locuinţe, ca parte permanentă în cadrul tîrgurilor INCHEBA. Despre problemele şi sarcinile industriei chimice în domeniul consumului de bunuri personale ale omului au avut loc dezbateri la care au participat aproape 250 de specialişti din ţările socialiste în cadrul I simpozion internaţional „Chimia şi locuinţele". Aproape 900 de specialişti şi oameni de ştiinţă din Europa, Asia şi America de Nord au participat la al II-lea congres internaţional „Chimia în agricultură", la care s-au dezbătut teme în domeniul aplicării produselor chimice în agricultură în scopul asigurării omenirii cu suficiente alimente.

Al cincilea Tîrg internaţional al industriei chimice INCHEBA '73 va urma formele de activitate consemnate, dar totodată va aduce o îmbunătăţire organizatorică. La fel ca în anul 1972 şi anul acesta tîrgul va avea un caracter general din punct de vedere al nomenclaturii mărfurilor. Astfel, industria chimică mondială va prezenta întreg sortimentul de produse. Orientarea tîrgurilor spre un anumit domeniu al industriei chimice manifestată în cicluri de trei ani, folosită în trecut a fost modificată, pentru că nu creea condiţii favorabile pentru încheierea de contracte internaţionale importante şi nu favoriza diversificarea formelor de colaborare.

Anul acesta sălile expoziţiei vor fi organizate pe baza specificului mărfurilor în şase secţii:

— maşini şi aparatură de măsurat, de control, de laborator şi tehnica de calculat;

— materiale şi elemente de construcţie fabricate din mase plastice, cauciuc, celofan, azbest, sticlă şi din alte materii prime silicioase sau din combinaţiile lor; exemple şi modele a tehnologiei lor de prelucrare, preparate din cauciuc şi din masă plastică auxiliare;

— materii prime pentru industria farmaceutică, produse farmaceutice (umane şi veterinare), proteze, cauciuc higienic, optica medicinală, produse chimice pure şi de laborator, sticlă şi ceramică, medicinale, tratament balnear, ape minerale, materiale pentru pansamente, dietetică;

— „Expoziţia produselor chimice pentru locuinţe a ţărilor membre ale C.A.E.R.: produse de parfumerie, cosmetice şi autocosmetice, produse pentru higiena personală, materiale pentru acoperit podeaua, mijloace de curăţat;

— industria chimică de bază, semifabricate, industria chimică prelucrătoare, preparate pentru apărarea vegetaţiei, materiale plastice, explozive, prelucrarea chimică a lemnului, metalurgie;

— bunuri nemateriale, patente, licenţe, inovaţii, know-how, literatură de specialitate.

În nomenclatura mărfurilor este încadrată şi tehnica atomică şi cercetarea ei, precum şi dezvoltarea şi reutilizarea apărării mediului înconjurător.

Tîrgul din anul acesta va sublinia importanţa materialelor plastice, care din an în an reprezintă o pondere mai importantă în cadrul expoziţiei, deoarece materialele plastice înlocuiesc astăzi materialele tradiţionale, sînt echivalente şi în multe cazuri au faţă de ele un mare avantaj calitativ. La Tîrgul internaţional INCHEBA '73, exponatele din masă plastică vor fi prezentate în special prin aplicaţiile lor în construcţia de maşini şi în producţia de ambalaje.

În ultimii ani producţia de mijloace chimice pentru gospodăria casnică a cunoscut o creştere deosebită în toate ţările. De aceea s-a hotărît ca printr-un efort comun să se sprijine şi să se dezvolte această tendinţă care influenţează direct creşterea nivelului de trai. „Ţelul străduinţei noastre e omul" e chiar tema centrală a tîrgului din anul acesta.

La tîrgul INCHEBA '73 va avea loc a doua expoziţie internaţională: „Chimia pentru locuinţe".

Expoziţia va fi completată cu al doilea simpozion internaţional „Chimia pentru locuinţe".

În cadrul tîrgului internaţional, va fi organizat, de asemenea „Concursul internaţional de produse chimice pentru locuinţe". Misiunea acestui concurs este de a alege, evalua şi aprecia produsele care prin perfecţiunea şi progresivitatea de aplicare îndeplinesc cerinţele produselor chimice folosite în locuinţe. Sarcina concursului este de asemenea să contribuie la popularizarea noilor mărfuri.

Congresul Aplichem

Cea mai importantă manifestare la al V-lea Tîrg internaţional INCHEBA '73 va fi congresul internaţional al chimiei aplicative — APLICHEM. Congresul se orientează la aplicaţia materialelor şi proceselor chimice în ramurile de bază ale industriei, transporturi şi construcţii în scopul raţionalizării complexe, modernizarea, automatizarea şi intensificarea lor. Dezbaterile sale vor avea loc în cinci secţii: 1) materiale polimerice; 2) aplicaţia materialelor plastice în industria silicaţilor şi construcţii; 3) mijloace industriale ajutătoare; 4) chimicale pure şi produse speciale; 5) valorificarea şi distrugerea reziduurilor.

Tîrgurile internaţionale ale industriei chimice INCHEBA au devenit un mijloc eficient de colaborare internaţională, unanim recunoscute. Totodată este demonstrată realitatea că ţările C.A.E.R. sînt un important factor şi partener în dezvoltarea industriei chimice mondiale şi la îndeplinirea rolului ei primordial în progresul tehnico-ştiinţific contemporan. Acesta este rezultatul adîncirii colaborării reciproce între ţările socialiste. Republica Socialistă Cehoslovacă acordă problemelor legate de dezvoltarea colaborării între ţările socialiste toată atenţia şi doreşte să-şi aducă mai departe contribuţia sa. Aceasta o face şi prin îmbunătăţirea permanentă a tîrgurilor internaţionale INCHEBA.

◇ ◇ ◇

Gr. Teodorescu

METODE DE DETERMINARE A PAPAVERINEI

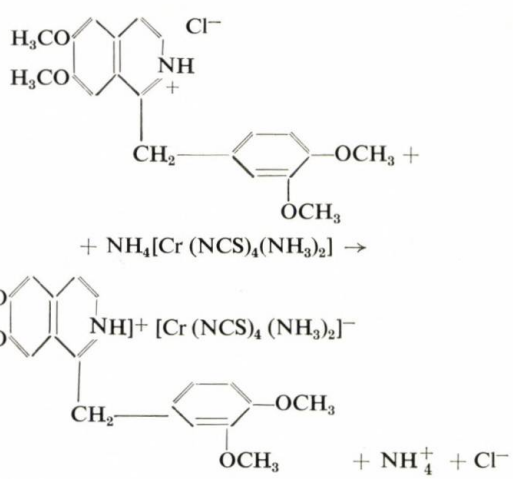
Caracteristicile spectrale în vizibil şi în infraroşu ale compusului obţinut cu reineckat de amoniu

Papaverina sau clorhidratul de 6,7-dimetoxi-1-(3′, 4′-dimetoxibenzil)-izochinolină este alcaloidul conţinut în opiu, care se fabrică în prezent prin sinteză totală în proporţie de circa 95% din consumul total. Ea relaxează musculatura vaselor sangvine în stare de spasm, în special a coronarelor, fiind folosită în diferite afecţiuni cardiovasculare care necesită o dilatare a vaselor.

Papaverina se prezintă sub formă de clorhidrat cu grupa cationizată la azotul piridinic. Metoda de determinare a purităţii, prin titrarea alcalimetrică a acidului clorhidric legat ca clorhidrat, nu este indicată decît pentru produsul cu o puritate de minimum 99%. Pentru determinări de substanţă mai impură, a fost necesară punerea la punct a metodei bazate pe combinarea cu reineckatul de amoniu NH_4 $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$, prescurtat $R\bar{c}\,NH_4^+$, reactiv folosit de autor şi la determinarea altor substanţe [1—14].

PRINCIPIUL METODEI

Papaverina (DDI), avînd o singură poziţie cationizată, se combină cu 1 mol $R\bar{c}NH_4^+$, conform schemei:



Compusul rezultat este practic insolubil în apă şi solubil în acetonă.

Reacţia de precipitare a DDI cu $R\bar{c}NH_4^+$ a fost folosită la determinarea papaverinei prin metodele: volumetrică, colorimetrică şi spectrală.

1. **Metoda volumetrică**

Soluţia apoasă de DDI se precipită cu o soluţie de $R\bar{c}NH_4^+$ de concentraţie 2%, conform schemei date. Compusul format se filtrează, se spală şi se dizolvă în acetonă.

Soluţia rezultată de la dizolvarea compusului în acetonă se tratează cu exces de soluţie de azotat de argint 0,1 n, cînd precipită reineckatul de argint conform ecuaţiei:

$$[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^- + Ag^+ \rightarrow Ag[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$$

După filtrarea şi spălarea acestuia, excesul de azotat de argint se titrează cu tiocianat de amoniu în prezenţa alaunului de fier (III) şi de amoniu drept indicator.

Modul de lucru: Se iau 20 cm³ soluţie de papaverină (clorhidrat) de concentraţie 4%, cu 0,8 g substanţă 100%, se aduc în balon cotat de 250 cm³ cu apă distilată şi se completează la semn. La 1cm³ soluţie revin 0,0032 g papaverină.

Din soluţia obţinută se iau probe de 4—16 cm³, cărora li se adaugă cîte 20 cm³ acid sulfuric 25% (la concentraţie mai mică de acid, de exemplu 15% precipitarea are loc în timp) şi se precipită cu soluţie de $R\bar{c}\,NH_4^+$ de concentraţie 2%, proaspăt preparată, adăugată picătură cu picătură şi sub continuă agitare, pînă cînd soluţia de deasupra compusului rezultat este intens colorată în roşu-violet. Se formează precipitat fin, cristalin, de culoare roz-deschis.

Compusul format se filtrează pe creuzet filtrant G_3, se antrenează cu apă distilată rece (+ 5°C) (precipitatul fiind practic insolubil) şi se spală pînă ce soluţia devine incoloră.

Compusul filtrat şi spălat se dizolvă direct pe creuzetul filtrant cu 20—30 cm³ acetonă în trei reprize, pînă se solubilizează complet.

Se spală în final creuzetul cu 20—30 cm³ apă distilată şi se prind soluţia şi apele de spălare într-un pahar de 250 cm³.

Se adaugă 100 cm³ apă distilată, 10 cm³ azotat de argint, 0,1 n şi 2—3 picături de acid azotic 2 n.

Precipitatul de reineckat de argint care se formează se filtrează, se spală cu apă distilată, prin decantare de mai multe ori, şi filtratul şi apele de spălare se prind într-un flacon de titrare de 750 cm³. Se adaugă 3—4 cm³ soluţie saturată de alaun de fier (III) şi amoniu (circa 40%), 3—4 picături de acid azotic 2 n şi se titrează excesul de azotat de argint cu tiocianat de amoniu 0,1 n ca factor cunoscut.

La 1 cm³ azotat de argint 0,1 n corespund 0,03758 g DDI.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

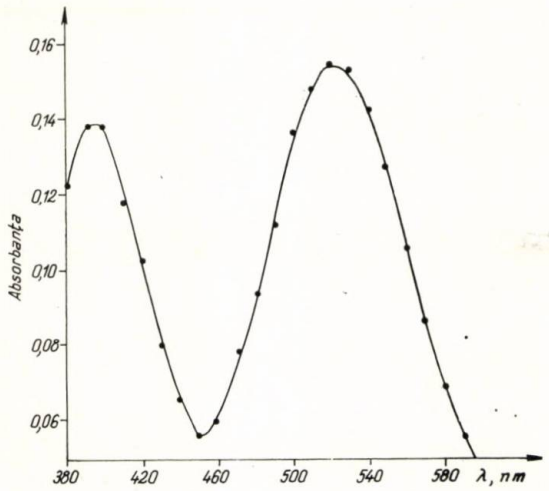


Fig. 1. Diagrama absorbției în vizibil pentru reineckatul de amoniu:
$g_1 = 0{,}1\%$; $l - 0{,}5$ cm; solvent-etanol 95%.

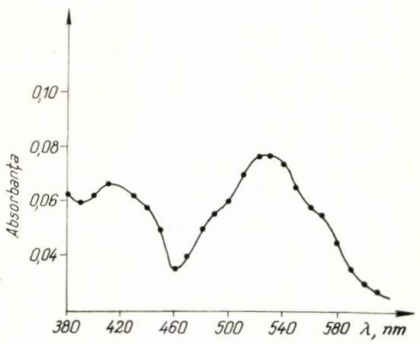


Fig. 2. Diagrama absorbției în vizibil pentru reineckatul de papaverină:
$g_1 = 0{,}5$ %; $l = 1$ cm, solvent-etanol 95%.

Tabela 1

DETERMINAREA DDI PRIN METODA VOLUMETRICĂ

DDI Probă, g	DDI determinat cu $Rc^{-}NH_4^{+}$, g	DDI determinat cu $Rc^{-}NH_4^{+}$, %	Date statistice
0,0128	0,0127	99,22	$N = 10$
0,0160	0,0159	99,37	$\overline{X} = 99{,}51$
0,0192	0,0191	99,47	$S = 0{,}2635$
0,0224	0,0222	99,10	$S_m = 0{,}08$
0,0256	0,0255	99,62	t variabila student
0,0288	0,0286	99,30	$t^*(P = 99\%\ \nu = 9) =$
0,0320	0,0319	99,69	$= 3{,}25$ din tabele
0,0384	0,0383	99,76	
0,0448	0,0447	99,85	Rezultat $= 99{,}51 +$
0,0512	0,0511	99,80	$+ 0{,}26\%$

2. Metoda colorimetrică

Principiul metodei colorimetrice. Se precipită DDI cu $Rc\bar{N}H_4^{+}$ după același procedeu ca la metoda volumetrică, în raportul molar 1: 1. Întrucît compusul obținut este solubil în acetonă formînd soluție colorată în roșu, DDI se poate determina și colorimetric.

Modul de lucru. S-a lucrat prin metoda curbelor-etalon. În acest scop, s-a folosit soluție de $Rc\bar{N}H_4^{+}$ cu $T = 0{,}0145$ g/cm³, din care s-au luat volume corespunzătoare în baloane cotate de 100 cm³, s-au diluat cu 50 cm³ acetonă, s-au adus la semn cu apă distilată și s-au obținut soluții cu concentrația $T =$ $= 0{,}000145$; 0,000217; 0,000290; 0,000362.

Citirile s-au făcut la fotocolorimetrul tip B. Lange, folosind filtre verzi ($\lambda = 533$ nm) și s-a trasat curba-etalon.

Din soluția de DDI cu $T = 0{,}00320$ g/cm³ se iau probe cu conținut cuprins între 0,0204 și 0,0317 și se precipită cu $Rc\bar{N}H_4^{+}$, ca în cazul metodei volumetrice.

După precipitare, filtrare și spălare, probele se dizolvă cu acetonă, prinzîndu-se cantitativ soluția în baloane cotate de 100 cm³ și se aduc la semn cu apă distilată. După omogenizare s-au colorimetrat și s-au obținut rezultatele indicate în tabela 2.

Tabela 2

REZULTATELE COLORIMETRĂRII REINECKATULUI DE DDI

DDI probă, g	DDI determinat, g	DDI determinat, %	Date statistice
0,000208	0,000204	99,04	$N = 5$
0,000240	0,000237	98,74	$\overline{X} = 98{,}67$
0,000272	0,000269	98,87	$S = 0{,}3718$
0,000304	0,000300	98,67	$S_m = 0{,}05$
0,000320	0,000317	99,06	t variabila student
			$t^*(P = 98\%\ \nu = 4) =$
			$= 3{,}75$ din tabele
			Rezultat $= 98{,}67 \pm$
			$\pm\ 0{,}63\%$

3. Studiul spectral

Caracterizarea spectrului în vizibil al reineckatului de DDI. Structura compusului obținut în modul arătat anterior, din DDI și $Rc\bar{N}H_4^{+}$, se poate preciza prin determinarea masei moleculare a acestuia cu ajutorul absorbanței (A) și al absorbtivității (K) a spectrelor în vizibil.

S-a lucrat cu spectrofotometrul Zeiss V.S.U. 1, cu cuve la care lungimea (distanța pe care fasciculul luminos străbate soluția) a fost de 0,5 și 1 cm.

O caracteristică comună a spectrelor în vizibil pentru $Rc\bar{N}H_4^{+}$ și pentru reineckatul de DDI rezidă în faptul că maximum de absorbție (λ_{max}) este aproximativ același, și anume $\lambda_{max} = 520$—525 nm (fig. 1) pentru $Rc\bar{N}H_4^{+}$ (în etanol 95%) și $\lambda_{max} = 530$ nm (fig. 2) pentru reineckatul de DDI (de asemenea în etanol 95%).

Determinarea absorbtivității (K) s-a făcut conform relației, pe $Rc\bar{N}H_4^{+}$, în etanol 95%, la concentrația $c = 0{,}00297$ mol g $Rc\bar{N}H_4^{+}$, la lungimea cuvei $l = 0{,}5$ cm și pentru absorbanța $A = 0{,}154$ citită pe

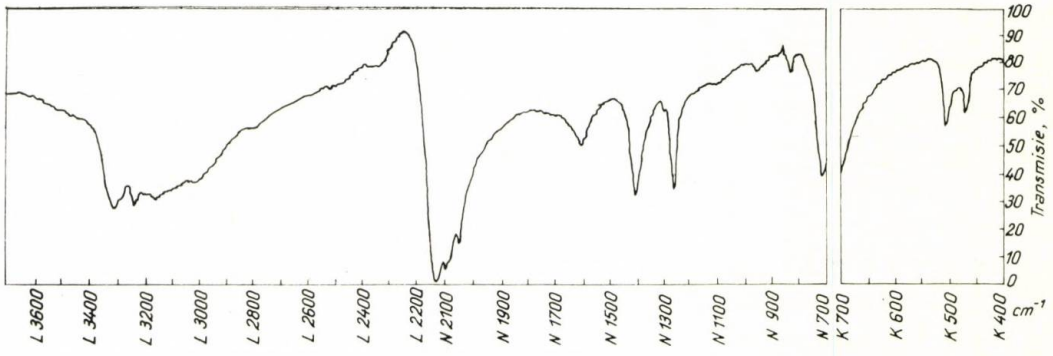
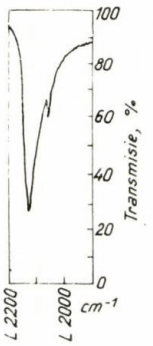


Fig. 3. Spectrul I.R. al reineckatului de amoniu.

diagrama din figura 1 și corespunzătoare valorii λ_{max} = 520—525 nm. Dat fiind că s-a lucrat cu l = 0,5 cm, pentru l = 1 cm, valoarea A se va dubla:

$$K_{etanol} = \frac{2 \times 0{,}154}{0{,}00297} = 103{,}7.$$

Valoarea K determinată pentru $R\bar{c}NH_4^+$ se poate considera, în limitele erorilor acceptabile, ca fiind valabilă și pentru reineckatul de DDI, dat fiind faptul că λ_{max} pentru reineckatul de DDI este egal (sau aproape egal) cu λ_{max} pentru $R\bar{c}NH_4^+$ (fig. 1 și 2).



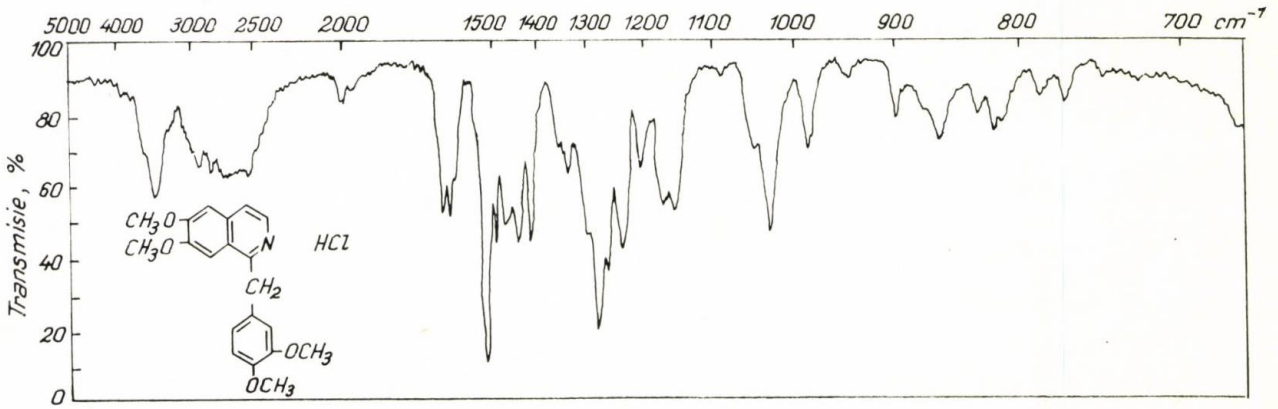


Fig. 4. Spectrul I.R. al clorhidratului de papaverină.

Pentru determinarea masei moleculare (M_d) se va folosi relația:

$$M_d = \frac{g_1}{100} \cdot \frac{K}{A} \cdot l \cdot 1000 \qquad (1)$$

Pentru cazul în care g_1 = 0,1 g reineckat de DDI/ 100 cm³ soluție și l = 1 cm, relația (1) devine:

$$M_d = \frac{K}{A} \qquad (2)$$

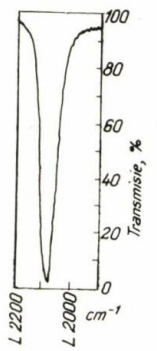
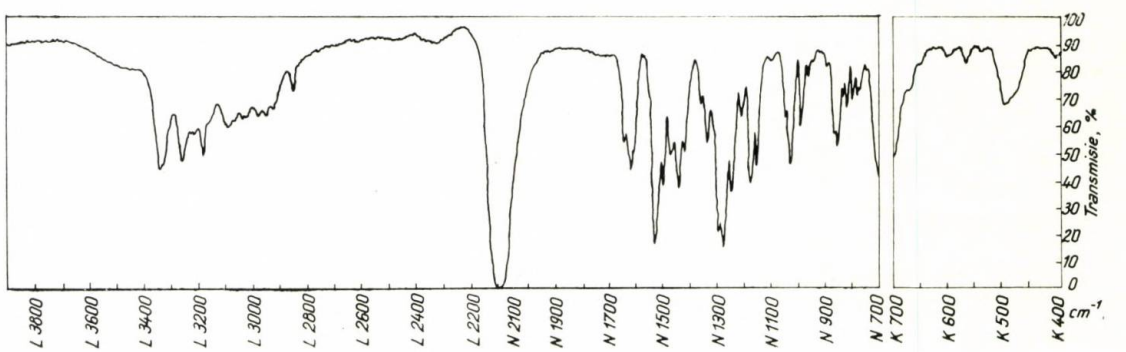


Fig. 5. Spectrul I.R. al reineckatului de papaverină.



Practic se face determinarea în etanol 95% a absorbției în vizibil a reineckatului de DDI. Absorbanța pentru λ_{max} = 520—530 nm, la concentrația de 0,05% și la o cuvă cu l = 1 cm (în condițiile în care s-a lucrat) este de 0,079.

Aplicînd relația (2) se obține:

$$M_d = \frac{103,7}{2 \times 0,079} = 656,4$$

Comparînd această valoare cu aceea a masei moleculare rezultate din calcul (Mc = 658,57), se deduce că structura compusului este de tipul monoreineckat.

Caracterizarea în infraroșu a reineckatului de papaverină

Pentru caracterizarea structurală a reineckatului de DDI s-a efectuat și spectrul în infraroșu.

Spectrul I.R. al reineckatului de DDI s-a interpretat prin comparare cu spectrul RC NH_4^+ și spectrul clorhidratului de DDI.

Spectrul în I.R. al compusului prezintă benzi de absorbție ce pot fi atribuite grupărilor NH_3 și NCS din anionul reineckat al compusului, care se regăsesc și în spectrul I.R. al reineckatului de amoniu (fig. 3); ele apar la 495 cm^{-1} (δ_{NCS}), 1 245 cm^{-1} $\left(\delta \overset{sim}{NH_3}_{N-H}\right)$ 2 090 cm^{-1} (ν_{C-N}), 3 255—3 345 cm^{-1} $\left(\nu \overset{sim}{NH_3}_{N-H}\right)$.

El prezintă, de asemenea, și benzile de absorbție corespunzătoare bazei organice (fig. 4 și 5). Aceste benzi de absorbție existente la 705 cm^{-1}, 855 cm^{-1}, 895 cm^{-1}, 990 cm^{-1}, 1025 cm^{-1}, 1150 cm^{-1}, 1275 cm^{-1}, 1335 cm^{-1}, 1445 cm^{-1}, 1527 cm^{-1} sînt foarte puțin modificate ca poziție și intensitate în spectrul I.R. al compusului de DDI, constituind o nouă dovadă a schemei date în principiul metodei de determinare.

Spectrele au fost determinate cu un spectrofotometru înregistrator de infraroșu tip UR-20 Zeiss Yena, folosind tehnica pastilelor de bromură de potasiu.

S-a lucrat cu prisme de KBr (400—700 cm^{-1}), NaCl (700—1800 cm^{-1}) și LiF (1800—4000 cm^{-1}).

Concluzii

Metodele instituite pentru determinarea papaverinei sînt rapide, precise și simple, față de metoda de determinare alcalimetrică aplicabilă numai pentru substanțe de puritate avansată. Ele se pot utiliza și ca metodă de control analitic în sinteza acestui produs și ca metodă de determinare a purității produsului finit.

Bibliografie

1. Spacu, P. și Teodorescu, Gr. Rev. Chim. **8**, nr. 1, 1957, p. 41.
2. Teodorescu, Gr., Dinescu, A. Buletinul Inst. politehnic București, **26**, nr. 1, 1964, p. 49.
3. Teodorescu, Gr. și Niculescu, I. Buletinul Inst. politehnic București, **29**, nr. 1, 1967, p. 43.
4. Teodorescu, Gr. și Niculescu, I. Buletinul Inst. politehnic București, **29**, nr. 4, 1967, p. 43.
5. Teodorescu, Gr. Buletinul Inst. politehnic București, **29**, nr. 5, 1967, p. 83.
6. Teodorescu, Gr. Buletinul Inst. politehnic, București, **29**, nr. 6, 1967, p. 55.
7. Teodorescu, Gr. și Niculescu, I. Buletinul Inst. politehnic, București, **30**, nr. 1, 1968, p. 17.
8. Teodorescu, Gr. Bul. Inst. politehnic, București, **31**, nr. 3, 1969, p. 51.
9. Teodorescu, Gr. Buletinul Inst. politehnic, București, **31**, nr. 4 1969, p. 45.
10. Teodorescu, Gr. Buletinul Inst. politehnic, București, **31**, nr. 5, 1969, p. 61.
11. Teodorescu, Gr. și Dinescu, A. Rev. Chim. **20**, nr. 12, 1969, p. 727.
12. Teodorescu, Gr. Buletinul Inst. politehnic, București, **32**, nr. 2 1970, p. 39.
13. Teodorescu, Gr. Buletinul Inst. politehnic, București, **32**, nr. 4 1970, p. 79.
14. Teodorescu, Gr. Buletinul Inst. politehnic, București, **33**, nr. 1, 1971.

(continuare din pag. 384)

Interferențe

Interferențele care pot surveni din partea Al^{3+} [9, 10] au fost anulate, adăugîndu-se la soluțiile de etalonare aluminiu în aceeași proporție în care se găsește și în probă. Toți reactivii care intră la dezagregare sînt adăugați în aceeași proporție și în același mod și la soluțiile de etalonare. Se înlătură în acest mod erorile datorate impurităților metalice conținute de acești reactivi, precum și orice interferențe din partea ionului SO_4^{2-}. Întrucît calciul și magneziul sînt susceptibili de a interfera și cu alți ioni (PO_4^{3-}, SiO_3^{2-} etc.), a căror prezență în probă este posibilă, s-a adăugat lantan în exces atît la soluțiile-probă, cît și la soluțiile de etalonare. Se presupune că, în acest caz, lantanul formează un component stabil cu anionul de interferență, eliberînd astfel calciul și magneziul de efectul depresiv al acestor anioni.

Rezultate experimentale

Rezultatele obținute dovedesc o bună reproductibilitate a metodei așa cum rezultă din tabela 2.

Bibliografie

1. * * * Rev. chim. **21**, nr. 3, 1970, p. 166.
2. * * * Anal chem. **24**, nr. 9, 1950, p. 1 403.
3. * * * Anal chem. **39**, nr. 6, 1967, p. 676.
4. * * * Anal chem. **38**, nr. 4, 1966, p. 630.
5. * * * Anal chem. **29**, nr. 9, 1966, p. 1 417.
6. * * * Anal chem. **37**, nr. 13, 1965, p. 1 761.
7. * * * STAS 3727-53 2—40.
8. * * * Applied Spectroscopy **19**, nr. 6, 1965, p. 196.
9. * * * Anal chem. **38**, nr. 9, 1966, p. 1 252.
10. * * * Spectrovision nr. 21, 1969, p. 2.

● ● ●

Gh. Balica şi Il. Ştefan

Un nou reactiv folosit în cromatografie pentru identificarea novocainei, anestezinei şi a acidului *p*-aminobenzoic

Datorită utilizării novocainei, atît ca anestezic, cît şi în terapia cu Gerovital, numeroase studii analitice se ocupă de izolarea şi identificarea ei din preparate farmaceutice şi din diferite medii biologice.

Anestezina, de asemenea, prezentă în diferite produse farmaceutice, ca unguente, pulberi, supozitoare, ridică probleme dificile de identificare şi dozare [1—9].

Acidul *p*-aminobenzoic sau vitamina H′, factor esenţial pentru multe microorganisme, se găseşte răspîndit în plante şi animale, fie în stare liberă, fie ca o componentă a acidului pteroilglutamic sau folic. Acidul *p*-aminobenzoic este utilizat în unele cazuri împotriva infecţiilor produse de Rickettsi (tifos şi alte maladii similare), precum şi în dermatologie, în intoxicaţiile cu compuşi organici ai arseniului.

După unele indicaţii din literatură [19], acidul *p*-aminobenzoic poate fi separat şi identificat prin cromatografie în strat subţire, folosindu-se ca absorbanţi, silicagel sau oxid de aluminiu, iar ca developanţi, acid acetic-acetonă-metanol-benzen (0,5: 0,5: 2: 2) sau apă.

Pentru identificare se recomandă reactivul Dragendorff [15—18], sau diazotarea acidului *p*-aminobenzoic şi cuplarea sării de diazoniu cu beta-naftol, timol, alfa-naftilamină, în mediu alcalin [10—13].

Posibilităţile oferite de metodele cromatografice (pe hîrtie şi în strat subţire) pentru separarea novocainei, anestezinei şi a acidului *p*-aminobenzoic din cele mai complexe amestecuri (medii biologice sau produse medicamentoase) au condus la efectuarea de numeroase studii analitice asupra acestor produşi [1—9, 15—19].

În timp ce posibilităţile de separare prin cromatografie a produşilor menţionaţi sînt foarte numeroase, identificarea lor este limitată, la folosirea beta-naftolului [10—13] a alfa-naftalinei sau a reactivului Dragendorff [15—18].

Recent, un colectiv de cercetători (N. Teodorescu şi colaboratori) [14] a utilizat aldehida glutaconică pentru dozarea acidului *p*-aminobenzoic. Autorii acestui articol au orientat cercetările în sensul găsirii de noi reactivi cromogeni pentru identificarea acidului *p*-aminobenzoic şi a principalilor săi esteri — novocaină şi anestezină — produşi cu utilizări largi în terapeutică.

Partea experimentală

A. *Reactivi necesari*

1. Alcool *n*-butilic (pentru cromatografie)
2. Acid clorhidric 25%
3. Hidroxid de amoniu 25%
4. Acid clorhidric 3%
5. Azotit de sodiu soluţie 0,5% în HCl 1 N (reactivul se foloseşte imediat după preparare)
6. Acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic soluţie 0,5%, în hidroxid de sodiu 5%.
7. Hîrtie Whatmann nr. 2.

B. *Modul de lucru*

Pentru studiu s-au folosit substanţe pure: novocaină, anestezină şi acid *p*-aminobenzoic. S-au preparat soluţii apoase de novocaină 0,1% şi 0,01% şi soluţii alcoolice (EtOH 96%) de acid *p*-aminobenzoic şi anestezină 0,1 şi 0,01%.

Separarea cromatografică s-a efectuat atît separat, pentru fiecare din cei trei compuşi, cît şi în amestec.

În acest scop s-au folosit metodele indicate în literatură de către Lederer şi Wagner [15], folosind în ambele cazuri hîrtie cromatografică Whatmann nr. 2. Pe trei fîşii de hîrtie cu dimensiuni de 25—30 cm s-au aplicat pe linia de start, la distanţă de 2 cm între ele, cîte 8 concentraţii diferite din fiecare probă (20—1 μg). Hîrtia cromatografică pe care s-a aplicat acidul *p*-aminobenzoic a fost introdusă în developantul alcool *n*-butilic saturat cu amoniac (1: 5) [15], iar celelalte două în developantul alcool *n*-butilic — acid clorhidric 25% — apă (15: 7,5: 13,5). Timpul de migrare a fost de circa 16 ore la acidul *p*-aminobenzoic, iar pentru novocaină şi anestezină circa 12 ore. După developare, cromatogramele se usucă în etuvă la 105°C timp de circa 5 min. Se lasă să se răcească şi se pulverizează cu reactivul *5*. Se lasă în repaus circa 2—3 min şi apoi se pulverizează cu

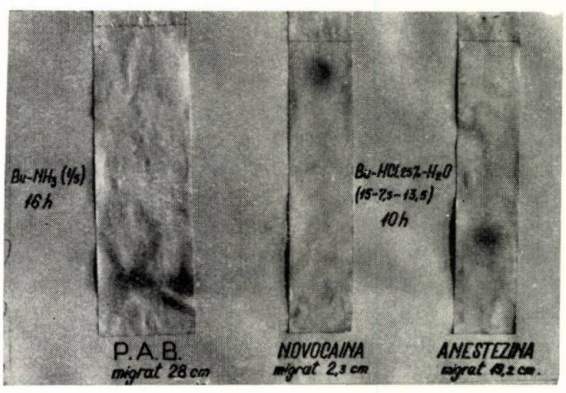


Fig. 1. Planşa cu cromatograme

reactivul *6* cînd apar pete colorate în roşu de intensităţi diferite, de azocoloranţi ai oxinei sulfonate.

În urma studiilor efectuate s-a constatat că prin cromatografie pe hîrtie folosind reactivul indicat de autori se pot pune în evidenţă cantităţi pînă la 10 μg novocainã, 1 μg acid *p*-aminobenzoic şi 1 μg anestezinã (aşa cum rezultă din figura 1).

Ulterior, această reacţie calitativă pentru identificarea acidului *p*-aminobenzoic, a novocainei şi a anestezinei se va transpune şi cantitativ ca metodă de dozare fotocolorimetrică, ceea ce va constitui continuarea cercetărilor autorilor în acest domeniu.

Concluzii

1. S-a stabilit o nouă reacţie de culoare pentru identificarea acidului *p*-aminobenzoic (vitamina H'), anestezinei şi a novocainei, folosind acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic ca reactiv cromogen.

2. S-au determinat limitele de identificare pentru produşii studiaţi:

— novocainã 10 μg;
— acid *p*-aminobenzoic 1 μg;
— anestezinã 1 μg.

3. S-au determinat valorile R_f ale produşilor studiaţi în condiţiile noastre de lucru:

R_f P.A.B. = 0,93
R_f novocainã = 0,096
R_f anestezinã = 0,80

4. Utilizarea acidului 8-hidroxichinolin-5-sulfonic pentru identificarea acestor produşi biologici activi prezintă avantajul că este o reacţie sensibilă, iar reactivul este foarte stabil în soluţii alcaline (comparativ cu ceilalţi reactivi folosiţi în acest scop), ceea ce permite păstrarea lui în soluţie.

Bibliografie

1. Landy, M. şi Dicker D. M. J. Biol. Chem. **146,** 1942, p. 109
2. Lewis, J. C. J. Biol. Chem. **146,** 1942, p. 441.
3. Landy, M. şi Straythoff, F. Proc. Soc. Expt. Biol. Med. **52,** 1943, p. 127.
4. Thompson, R. C., Isabell, E. R. şi Mitchell, H. K. J. Biol. Chem. **148,** 1942, p. 281.
5. Cheldeln, V. H. şi Benett, M. J. J. Biol. Chem. **161,** 1945, p. 751.
6. Lwoff, M. şi Lwoff, A. Ann. Inst. Pasteur, **71,** 1945, p. 206.
7. Penigton, D. Science, **103,** 1946, p. 397.
8. Lampen, J. O. şi Jones, M. J. şi Roepche, R. R. J. Biol. Chem. **180,** 1946, p. 523.
9. Cutts, N. S. şi Rainbov, C. Nature **164,** 1949, p. 234.
10. Bauer, H. şi Moll, H. Die Organische Analyse 4. Auflage, Leipzig 1960, p. 354—358.
11. Meyer, F. Methods of Vitamin Assayn Interscience. Publishers a division of John Willey Sons, New York, London, Sydney, 1966, p. 409—411.

11a. Albert, F., Bărbulescu, N., Höllszky şi Greff, C. Analiza chimică organică, ediţia a 2-a Ed. tehnică. Bucureşti 1970, p. 371.

12. Miquel, J. A. S. Trabajos. Inst. Nat. Cien. Med., Madrid, **11,** 1948, p. 205.
13. * * * Farmacopeea Română, Ed. medicală. Bucureşti, 1965, p. 40.
14. Teodorescu, N. şi Tudor, E. Rev. de Chim. nr. 10, **21,** 1970, p. 645.
15. Nais, I. M. şi Macek, K. Cromatografia pe hîrtie (traducere din lb. cehă) Ed. tehnică, Bucureşti, 1960, p. 401.
16. Ishikova, S. şi Katsui, G. Vitamina (Kyoto) **29,** 1964, p. 203.
17. Stahl E. Thin Layer, Chromatography, Ed. Göttigen-Heidelberg Springer, Berlin, 1965.
18. Brud, I. şi Danierwiscki, W. Chim. Analit. Warszawa, nr. **9,** 1964, p. 267.
19. Pelloni-Tamaş, V. şi Johan, F. Cromatografia în strat subţire Ed. tehnică, Bucureşti, 1971.

BREVET nr. 54.941

Dosar nr. 64.094
Data înregistrării: 30.VII.1970
Data publicării: 30.IX.1972

Autori:
Ing. **Felicia Brodman**
Ing. **Berta Herşcovici**
Ing. **Hipolit Sanielevici**
Ing. **Dumitru Dobrescu**
Ing. **Dorin Gagionea**

C.I.B.: C 09 b, S 58
Cl.: 22 b, 3/06
C.Z.U.: 668 812 51

Titular:
Uzina Chimică „Colorom"
Codlea, Jud. Braşov.

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI COLORANT ALBASTRU ANTRACHINONIC DE CADĂ

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui colorant antrachinonic de cadă prin clorurarea indantronei.

Procedeul constă în diclorurarea indantronei cu clorură de sulfuril, utilizînd ca mediu de reacţie $AlCl_3$, la temperatura de 50—55°C şi presiune normală, cu agitarea masei de reacţie timp de 3 ore.

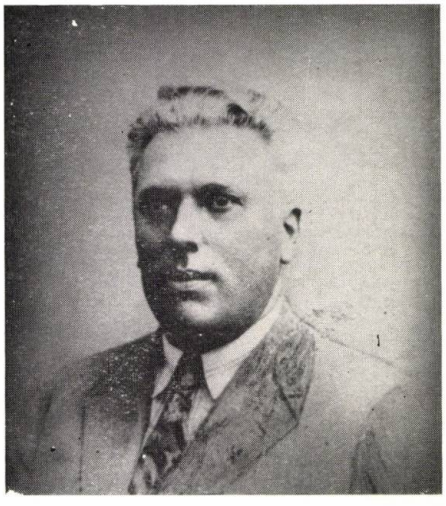
Procedeele cunoscute anterior comportă un număr mare de faze, operaţii suplimentare de recuperare a solvenţilor, instalaţii complicate pentru realizarea acestor operaţii, punîndu-se în acelaşi timp problema captării excesului de clor gazos şi a neutralizării unor mari cantităţi de acid sulfuric. Aplicarea prezentei invenţii prezintă avantajele unui procedeu simplu care nu necesită aparatură complexă cu un timp de reacţie deosebit de redus, nefiind necesare operaţii de captare a clorului gazos sau de neutralizare a acidului sulfuric.

Douăzeci de ani de la moartea întemeietorului învățămîntului superior de chimie industrială în România *

Prof. dr. ing. NEGOIȚĂ DĂNĂILĂ

(1878—1953)

La 15 februarie a avut loc la căminul cultural din satul Bucești, comuna Iveşti, județul Galați, comemorarea a douăzeci de ani de la moartea marelui chimist prof. dr. ing. NEGOIȚĂ DĂNĂILĂ, fost profesor de tehnologie chimică



anorganică la Universitate, şi apoi la Politehnica din Bucureşti, fost preşedinte al Societății de chimie din România, întemeietorul învățămîntului superior de chimie industrială în România şi creatorul profesiunii de inginer chimist în țara noastră.

Născut la 17 aprilie 1878, în satul Bucești, județul Galați, ca al nouălea copil al unei familii de plugari, după terminarea şcolii primare a urmat, ca bursier, „Liceul Internat" din Iaşi. După absolvire se înscrie la Facultatea de ştiinţe din Iaşi — secţia fizică-chimie pe care o absolvă tot ca bursier în anul 1902.

După obţinerea licenţei în ştiinţe fizico-chimice, funcţionează ca asistent la Catedra de chimie organică de la Facultatea de ştiinţe din Iaşi, pînă în anul 1904, cînd devine profesor de chimie la Liceul comercial „Alexandru Ioan Cuza" şi la Şcoala normală „Costache Negri" din Galaţi, pînă în anul 1907.

La Galaţi se remarcă ca un eminent pedagog şi foarte bun experimentator. Rapoartele elogioase ale inspectorilor şcolari ajung pînă la Ministrul Instrucţiunii Publice din acea vreme — Spiru Haret — care propune să fie examinat de o comisie de profesori universitari spre a se constata dacă merită să i se acorde o bursă pentru a fi trimis în străinătate pentru specializare.

La 25 octombrie 1904 se întruneşte o comisie prezidată de marele chimist român dr. Constantin Istrati, din care mai făceau parte profesorii universitari dr. Obreja şi Constantin Miculescu, marele fizician român care a stabilit exact pentru prima dată în lume echivalentul mecanic al caloriei, comisie care îl examinează la fizică şi chimie — scris — practic şi oral acordîndu-i media generală 9 (nouă).

Pe baza acestui rezultat şi a recomandării comisiei de examinare, Ministerul Instrucţiunii Publice îi acordă o bursă din fondul „Iosif Niculescu" — o donaţie particulară făcută „Casei Şcoalelor" — cu recomandarea ca Dănăilă să studieze chimia tehnologică la Politehnica din Berlin-Charlottenburg, unde — precizează comisia de atribuire a bursei — *„sîntem convinşi că candidatul va şti să profite pentru a face cinste Ţării sale"*.

La 8 mai 1908, obţine din partea Şcolii politehnice din Berlin-Charlottenburg diploma de inginer chimist.

Fire studioasă şi cu mare putere de muncă, se înscrie la doctorat la marele chimist german profesorul *Liebermann*, acela care în 1868 împreună cu *Graebe* a realizat sinteza alizarinei, punînd astfel baza chimiei coloranţilor de sinteză.

Ing. N. Dănăilă îşi trece doctoratul cu profesorul *Liebermann* susţinînd teza asupra sintezei dimetil-anilin-isatinelor. Pleacă apoi la Paris unde îşi continuă cercetările în laboratorul de chimie organică al Universităţii din Paris.

La Paris desfăşoară o activitate de cercetare rodnică concretizată prin două lucrări publicate la Academia de Ştiinţe din Paris, intitulate:

„Sur l'oxidation de Dimetyl-anilin-isatines";

„Sur la synthèse des indigos tetrabromés 5,7,5′,7′ et de l'indigo tetracloré 5,7,5′,7′".

şi încă două lucrări de chimie organică publicate în Buletinul Societăţii de chimie din Franţa, intitulate:

„Sur les produits d'oxydation du thioindigo";

„Sur la synthèse de l'anhydride de l'acide meta-bromonezoïque".

În timpul şederii sale la Paris i se acordă, de către Societatea de chimie a Franţei, titlul de membru al acestei celebre societăţi franceze de ştiinţă.

Reîntors în ţară, Dănăilă este numit, în 1910, suplinitor la Catedra de chimie tehnologică de la Facultatea de ştiinţe a Universităţii din Bucureşti.

Timp de patru ani depune o asiduă activitate la această catedră care nu avea alocate fonduri pentru procurarea de tratate ştiinţifice, reviste străine, utilaje de laborator şi nici chiar personal didactic ajutător, pe care şi-l formează din foştii săi studenţi.

La 18 martie 1914, o comisie prezidată de Petru Poni care, era cunoscut ca un om de o deosebită probitate, comisie din care mai făceau parte profesorii universitari Dr. C. Istrati, G. G. Longinescu, Buţureanu şi Costăchescu, au analizat titlurile şi activitatea ştiinţifică a conferenţiarului suplinitor Ing. N. Dănăilă şi pe baza referatului acestei comisii, Senatul Universităţii din Bucureşti — cu 18 voturi pentru şi 3 contra îl confirmă ca agregat definitiv la Catedra de chimie tehnologică.

Doi ani mai tîrziu, la 9 februarie 1916, printr-o decizie a Ministerului Industriei şi Comerţului, Ing. N. Dănăilă este numit profesor la Academia de Înalte Studii Comerciale şi Industriale din Bucureşti, la disciplinele „Studiul mărfurilor" şi „Tehnologia Industrială".

Către finele anului 1917, cînd România era în plin război şi guvernul român era refugiat la Iaşi, ministrul de atunci al industriei şi comerţului, marele scriitor Barbu Delavrancea, îi dă profesorului N. Dănăilă delegaţia de a pleca în misiune oficială la Paris *„ca în deplin acord cu toate cercurile economice franceze să poată studia şi stabili condiţiile în care s-ar putea grăbi şi spori raporturile industriale şi comerciale dintre Franţa şi România"*.

La 10 iulie 1919, în baza referatului întocmit de o comisie de profesori universitari, numită de Ministerul Instrucţiunii Publice, compusă din Gh. Ţiţeica, Dragomir Hurmuzescu, Dimitrie Bungeţeanu, Alexandru Zaharia şi G. G. Longinescu, senatul Universităţii din Bucureşti acordă profesorului N. Dănăilă gradul de profesor universitar titular.

* Comemorarea a fost organizată de Comisia judeţeană pentru răspîndirea cunoştinţelor ştiinţifice din Galaţi, în colaborare cu Societatea de fizică şi chimie din Republica Socialistă România — filiala Galaţi.

După terminarea primului război mondial în 1918, prof. N. Dănăilă pune problema organizării și amplificării laboratorului său de chimie tehnologică afectat catedrei. Din cauza rănilor pricinuite de război, țara nu dispunea de fonduri pentru cercetări.

Prof. N. Dănăilă are inițiativa de a încheia un acord cu fostul Minister de Război, care avea o serie de depozite pe tot cuprinsul țării, cu mărfuri care parțial se degradaseră printr-o lungă depozitare și trebuiau deci să fie analizate și avînd o serie de comenzi de diverse materiale plasate la diverse întreprinderi industriale, care trebuiau recepționate de către Ministerul de Război. Din sumele primite pentru efectuarea analizelor și expertizelor tehnice executate de personalul de laborator al catedrei sale, profesorul N. Dănăilă strînge fondurile necesare cu care dotează biblioteca și laboratoarele și, în 1920, începe activitatea în Institutul de chimie industrială din București — Calea Moșilor nr. 132.

În calitatea sa de profesor de chimie tehnologică anorganică și de director al Institutului de chimie industrială, din 1920 și pînă în 1945 cînd a fost pensionat, deci un sfert de secol, profesorul N. Dănăilă a dat țării serii întregi de ingineri chimiști români, care au înlocuit în producție pe inginerii străini care ocupau funcțiile de bază în România dintre cele două războaie mondiale, cînd toate industriile de petrol, cărbuni, textile, pielărie, metalurgie, de grăsimi, coloranți, materiale de construcție și explozivi, erau conduse de trusturile industriale străine.

Pe lîngă această activitate didactică de formare de cadre de ingineri chimiști români, sub conducerea profesorului N. Dănăilă, între anii 1920—1938 au fost elaborate un număr de 230 lucrări științifice — foarte multe publicate în reviste străine de specialitate — și strînse în 1938 în trei mari volume: vol. I — Petrolul; vol. II — Cărbunii; vol. III — Materiale de construcții. Unele din lucrările executate în Institutul de chimie industrială condus de prof. N. Dănăilă au găsit rezonanță peste hotare sau au propulsat procedee tehnologice aplicate mai tîrziu în industria chimică, ca, de exemplu, următoarele:

1. N. Dănăilă, Tudor Ionescu și R. Verona, „*Determinarea volumetrică a olefinelor și aromatelor din fracțiunile de petrol și gudron*" (Buletinul de chimie pură și aplicată, vol. 35, p. 1—6, anul 1932).

Această metodă este utilizată în toate laboratoarele de chimie din lume.

2. I. Atansiu: „*Sărurile de ceriu ca oxidanți în electrotitrimetrie*" (Buletinul de chimie, vol. 30, nr. 1—6, anul 1927).

Prin această lucrare s-au pus bazele unei noi metode analitice, Cerimetria.

3. N. Dănăilă și I. Atanasiu: „*Procedeu pentru prepararea acizilor grași prin oxidarea catalitică a uleiurilor minerale și a parafinei*" (Brevet german — DRP — N.539472/1931).

Lucrările științifice elaborate de profesorul N. Dănăilă sau de colaboratorii săi din Institutul de chimie industrială din București au contribuit la dezvoltarea gîndirii tehnologice românești, la valorificarea principalelor bogății miniere ale țării și au creat un climat favorabil stimulînd tineretul pentru cercetarea aplicativă, legată de producție, trezind în sufletul tinerilor noștri studenți mîndria că sînt cetățenii unei țări cu vaste resurse naturale și convingerea că a fi inginer chimist român este o îndatorire patriotică, o chemare a patriei pentru a-i consolida independența ei economică.

Pentru vremea cînd lucrările profesorului N. Dănăilă și ale colaboratorilor săi au fost elaborate și aplicate în producție, cînd țara noastră nu dispunea de potențialul tehnic de cercetare de astăzi, aceste lucrări pot fi definite ca lucrări și de pionerat și de apostolat.

În cursul activității sale, profesorul Dănăilă a format o serie de valoroși cercetători științifici, ajunși mai tîrziu profesori universitari, ca, de exemplu: Tudor Ionescu (tehnologie chimică anorganică), Isac Blum (tehnologia combustibililor solizi), A. Steopoe (tehnologia materialelor de construcții), I. Atanasiu (electrochimie), Virgil Nicolescu (chimie generală), Sergiu Kogîlniceanu (chimie generală), Anton Constantinescu (tehnologie chimică anorganică), Corneliu Rusescu (fizică generală) și alții.

Institutul de chimie industrială a fost înglobat în Politehnica din București, la Facultatea de chimie industrială în 1939 și aici, la această facultate, profesorul N. Dănăilă a funcționat mai departe ca titular al Catedrei de tehnologie chimică anorganică și ca decan, pînă în 1945 cînd s-a pensionat.

Profesorul N. Dănăilă a fost membru de onoare al Academiei Române, a fost decorat cu Legiunea de onoare franceză în gradul de cavaler și cu ordinul „Steaua României" în gradul de comandor.

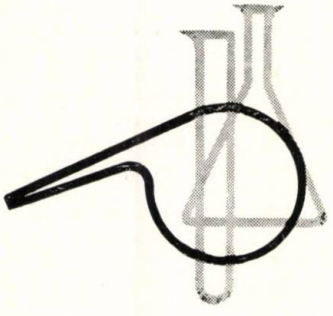
A fost președinte al Institutului național de cercetări Tehnologice, înființat în 1946, institut din care s-a dezvoltat mai tîrziu actualul Institut național pentru documentare tehnică și științifică din București și institutele departamentale de cercetări ale ministerelor economice.

Profesorul N. Dănăilă s-a stins din viață la 5 februarie 1953, fiind regretat de toți chimiștii din România.

Prin activitatea sa de 35 de ani la Catedra de chimie tehnologică a Universității din București și apoi la Politehnica din București și ca director al Institutului de chimie industrială din București, N. Dănăilă a dăruit serii întregi de ingineri chimiști foarte bine pregătiți, care au constituit temelia pe care s-a edificat impresionanta industrie chimică de azi a României socialiste.

Profesorul Dănăilă rămâne în istoria culturii românești ca întemeietorul învățămîntului superior de chimie industrială în România și ca fondatorul școlii românești de cercetare chimică aplicată în industrie.

C. CREȚULESCU



PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Debitmetrul digital utilizează un rotor fără lagăre.

2. S-a reuşit simularea neenzimatică a biosintezei sterolului.

3. Un nou catalizator pentru reacţia de oxidare a propilenei.

4. Procedeul Decatox de recuperare a oxizilor de azot.

5. O metodă japoneză de recuperare a heliului.

6. Procedeu îmbunătăţit de fabricare a acidului acetic.

7. Scurte ştiri.

1. *Un aparat original realizează o durată de funcţionare excepţional de lungă eliminînd frecarea mecanică; rotorul său cu segmenţi se roteşte suspendat în lichidul care curge prin aparat.*

Un nou instrument, radical diferit, pentru măsurarea vitezelor mici de curgere a lichidelor reţine atenţia inginerilor din unităţile de pilotare, cît şi de producţie. Poartă denumirea de „debitmetru fără lagăre". Printre avantajele sale se numără o gamă largă de utilizare, o întreţinere uşoară, reproductibilitate foarte bună, rezistenţă la şoc şi vibraţii, mod simplu de fabricaţie (dintr-o serie de materiale metalice sau mase plastice). Cel mai mic debitmetru acoperă domeniul de 0,37 la 14,8 l/h. Alte mărimi standard (opt în total) includ următoarele domenii: 1,11 la 74; 3,7 la 296; 3,7 la 1110 şi 66,6 la 2220 l/h. Un model special măsoară viteze de curgere în jur de 4 500 l/h.

Camera de lucru a debitmetrului are forma unei monede (doar aproximativ 4 mm diametru în cazul modelului cel mai mic) şi este orientată perpendicular pe direcţia fluxului de lichid. După ce îşi schimbă direcţia cu 90 grade, lichidul intră tangenţial în cameră printr-o serie de orificii dispuse la periferia circulară a aparatului.

Mişcarea în spirală a lichidului determină mişcarea rotorului cu segmenţi în interiorul camerei. Rotorul este cu 5% mai mic decît camera; lichidul fixează rotorul în mijlocul camerei şi îl obligă să se rotească în cameră fără să atingă pereţii. Lagărele şi frecarea mecanică astfel eliminate, durata vieţii unui astfel de debitmetru creşte de cîteva sute de ori faţă de cea a debitmetrelor convenţionale.

Spaţiile libere de-a lungul feţelor paralele ale rotorului permit lichidului să ajungă în partea centrală a camerei. Lichidul îşi schimbă din nou direcţia cu 90 de grade şi părăseşte camera printr-o ieşire conică.

Citirea este bazată pe fenomene optice. Un fotodetector bazat pe fibre optice percepe semne reflectoare pe rotorul în mişcare, producînd pulsaţii electrice pentru fiecare. Frecvenţa succesiunii pulsaţiilor (standard +5 v.d.c.) este proporţională cu viteza de curgere a lichidului.

Numărul semnelor reflectoare creşte de la 2 pe modelul cel mai mic la 16 pe cel mai mare, pe cînd numărul pulsaţiilor /l scade de la aproximativ 90 000 la 1 000. Utilizînd mai multe semne decît standardul, se măreşte rezoluţia de măsurare.

Linearitatea este ± 1—2% pentru debitmetrul de aproximativ 74 l/h şi aproximativ ± 0,5% pentru modelele mai mari. Reproductibilitatea tuturor debitmetrelor fără lagăre este ± 0,05% sau chiar mai bună; timpul de răspuns este scurtat din cauza inerţiei mici a rotorului.

Materialele de construcţie pentru acest aparat includ metale (oţel inoxidabil, alamă placată, aluminiu, fontă) şi mase plastice (metacrilat de metil, bachelită, polipropilenă, materiale acoperite cu Kynar). Curgerea maximă prin aparatul de 74 l/h este stabilită a fi la 0,7 kg/cm² presiune; pentru aparatele mai mari curgerea maximă este la 0,35 kg/cm².

2. *Cercetătorii de la Universitatea Stanford au realizat o sinteză totală biogenetică a unui număr de triterpene policiclice, cuprinzînd şi sistemul lanosterolic.*

Această reuşită, rod al muncii de zece ani, constituie o simulare neenzimatică a ciclizării oxidului de squalenă în biosinteza sterolului, poate cea mai complicată reacţie cunoscută în biochimie.

Se susţine că biosinteza sterolului, un proces care se pare a avut loc acum 2 milioane de ani pe planeta noastră, este de importanţă fundamentală în forme superioare de viaţă. Scopul lucrărilor nu a fost numai de a elucida mersul biochimic al sintezei sterolului dar şi de a stabili căile de obţinere a unor molecule mari, complicate cu un efort minim, prin simularea mersului biochimic în laborator pe baza proceselor naturale, dar evitînd lucrul greoi cu enzime. Astfel s-a reprodus virtual sinteza naturală însă fără control enzimatic.

O serie de cercetători au arătat în ultimele decenii că primele faze ale sintezei naturale ale sterolului implică următoarele reacţii: transformarea acidului acetic în acid mevalonic, isopentil/dimetilpirofosfat, geranil-pirofosfat, farnesil-pirofosfat şi squalenă. La fel s-a confirmat conversia biologică a squalenei în lanosterol şi după aceea în alţi steroli.

În urma cercetărilor iniţiate în 1960 la universitatea amintită s-a ajuns la concluzia eventualei implicaţii a proceselor de epoxidare în serie şi de ciclizare în reacţiile de transformare biochimică a squalenei în steroli. Acest mecanism în trepte — diferit de toate mecanismele presupuse pînă atunci — a fost mai tîrziu confirmat prin experienţe enzimatice, care au demonstrat atît conversia anaerobă a 2,3-oxidului de squalenă în lanosterol, cît şi transformarea squalenei în 2,3-oxidul ei în prezenţa oxigenului.

S-au depus mari eforturi în simularea acestei succesiuni naturale într-un mod neenzimatic. La început s-a părut că oxidarea selectivă a unei duble legături terminale fără ajutorul unei enzime va fi o problemă, deoarece squalena are doar duble legături trisubstituite, neconjugate, care sînt, mai mult sau mai puţin echivalente, atît din punct de vedere chimic, cît şi steric. Totuşi s-a dovedit că tratarea cu N-bromosuccinimidă şi apă dă naştere la bromohidrina terminală dorită, care poate fi uşor convertită în epoxidid prin tratarea cu o bază.

După ce s-a rezolvat problema practică a oxidării selective, s-a atacat problema treptei de ciclizare. Prima încercare în domeniul ciclizării neenzimatice catalizate de acizi a oxidului de squalenă a dat naştere la un produs cu inelul cu 5 atomi de carbon. Deoarece ciclizarea a mers bine, cu privire la restul moleculei, s-a tras concluzia că enzima a jucat un rol crucial în determinarea configuraţiei capătului din dreapta al moleculei de sterol. Pornind de la aceste premise s-a încercat sinteza unui precursor al sterolului, care să aibă un inel D deja format. Acesta este o moleculă asemănătoare cu oxidul de squalenă, care conţine inelul D cu 5 atomi al scheletului sterolului. Această moleculă a fost cu succes ciclizată în cadrul sintezei neezimatice a sistemului lanosterolic.

Acest precursor al sterolului a putut fi folosit cu succes şi în sinteza enzimatică a sterolului. Cu ajutorul enzimei se obţine, din acest oxid cu inelul D cu 5 atomi deja format, sistemul lanosterolic. Alţi compuşi, în domeniul cărora s-a lucrat, sinteze biogenetice sînt δ-amyrin, β-amyrin, germanicol, dihidroprotosterol, parkeol, tetrahymanol, isoenfenol şi isotirucallol.

3. *Cetenura de argint accelerează reacţia de oxidare directă a etilenei şi propilenei cu selectivitate înaltă şi un grad mare de conversie.*

Oxidarea etilenei şi propilenei la oxizii lor corespunzători pare destul de puţin complicată. În practică însă se pun o serie de probleme privind controlul strict al condiţiilor de lucru. În special în cazul oxidului de propilenă, reacţia avînd loc în mai multe faze intermediare se formează o serie de produşi secundari nedoriţi. La obţinerea oxidului de etilenă catalizatorii de oxidare pe bază de argint constituie un factor esenţial. Aceştia nu sînt însă potriviţi în convertirea pe scară industrială a propilenei în oxid de propilenă.

Recent, un colectiv dela U. K. University of Reading, lîngă Londra, a dezvoltat un nou şi neobişnuit tip de catalizator de argint, care accelerează oxidarea directă cu aer a etilenei şi propilenei la oxizii lor. Oxidarea etilenei are loc cu o selectivitate de 80—90% sau mai mare şi cu un grad de conversie pentru o trecere de 50—80%, fără să necesite promotori. Pentru comparaţie catalizatorii convenţionali pe bază de argint au un factor de selectivitate de 65% sau mai mic şi un grad de conversie în jur de 30%.

Extinderea cercetărilor în acest domeniu a condus la descoperirea a încă unei clase de catalizatori noi de metale tranziționale, foarte activi. Aceștia vor putea fi folosiți probabil într-un număr mare de reacții de oxidare, inclusiv în reacțiile de conversie a hidrocarburilor din gazele de eșapament, la bioxid de carbon și apă. Descoperirea noii clase de catalizatori se datorează studiului cetenurilor metalice, o clasă relativ necunoscută de compuși. Aceștia se pot obține printr-o varietate de căi. Cetenurile de argint, de exemplu, precipită cantitativ la temperatura camerei, dacă se amestecă acetat de argint în piridină sau trietilamină cu anhidridă acetică. Anhidrida interacționează cu amina terțiară formînd cetena, care, la rîndul ei transformă acetatul de argint în cetenură de argint. Reacția aceasta reflectă natura acidă a atomilor de hidrogen ai cetenelor, o proprietate care nu a fost dovedită pînă acum.

Cristalele de cetenură de argint diferă foarte mult de compușii convenționali ai argintului. Ele au o structură grafitică sau lamelară, formată din straturi de atomi de argint așezați unul în vîrful celuilalt. În fiecare strat distanța între doi atomi adiacenți de argint este 2,84 Å, o distanță remarcabil de mică. Resturi suspendate de cetene separă straturile menținînd distanța dintre ele la 6 Å. Această distanță poate fi mărită și chiar dublată prin inserția altor molecule, cum ar fi piridina. Pentru comparație, cristalele obișnuite de argint metalic au o structură cubică cu fețe centrate, atomii adiacenți nefiind la o distanță mai mare de 2,88 Å unul de celălalt. De asemenea argintul obișnuit este diamagnetic, pe cînd cetenura de argint poate fi obținută într-o formă nediamagnetică, susceptibilitatea ei magnetică fiind de semn pozitiv și variind foarte mult odată cu puterea cîmpului. Această susceptibilitate magnetică reflectă legătura neobișnuită a atomilor de argint în straturile uniatomice.

Prin încălzire sau tratare chimică este posibilă îndepărtarea resturilor cetenice din cetenurile de argint. (Degradarea este însoțită de dezvoltare de suboxid de carbon, C_3O_2, de o mare puritate; această reacție poate constitui o metodă practică de preparare a acestei substanțe greu de preparat).

Dacă „reazemele" cetenice sînt eliminate, straturile de argint se prăbușesc. Analizele cu raze X au dovedit că cristalele de argint rezultate au structura obișnuită cubică cu fețe centrate. Totuși se poate presupune că aceste cristale mai conțin „insule" sau regiuni cu structură anormală, provenite din forma cristalină a cetenurilor.

Această părere este întărită de faptul că argintul obținut din descompunerea cetenurilor păstrează caracterul magnetic anormal al acestora.

Atît cetenura de argint, cît și argintul care rămîne după descompunerea acesteia, inițiază oxidarea directă cu aer a etilenei. În unele cazuri argintul singur este un catalizator mai activ decît precursorul său, cetenura. Totuși, mai important este faptul că, spre deosebire de cetenura de argint, cristalele de argint pot rezista încălzirii la cîteva sute de grade, temperatură care, la rîndul ei, mărește viteza de oxidare.

Noua formă a argintului depășește mult calitățile catalitice ale catalizatorului convențional de argint în reacția de oxidare la aer a etilenei la oxid de etilenă. Un alt avantaj este faptul, că reacția este extrem de „curată". Singurul produs secundar care se formează în cantități foarte mici este bioxidul de carbon. Acest fapt ar constitui un avantaj enorm pentru un proces industrial, deoarece reacția de descompunere a etilenei în bioxid de carbon este foarte exotermă, fapt care pune serioase probleme de transfer de căldură. Din această cauză trebuie să se lucreze la un grad de conversie pentru o singură trecere mai mic de 30%.

În domeniul oxidării propilenei cu noii catalizatori de argint s-a lucrat mai puțin decît în cel al oxidării etilenei. În încercările preliminare s-au realizat însă randamente de 20—30%. Deși aceste randamente ar putea fi crescute la 50% și astfel procesul ar deveni atractiv din punct de vedere comercial, catalizatorii existenți pentru reacția de oxidare a etilenei nu sînt eficienți în cazul oxidării propilenei.

Cercetătorii de la universitatea amintită au obținut o gamă largă de cetenuri ai altor metale. Unele din aceste cetenuri ar putea să fie catalizatori mai adecvați pentru oxidarea propilenei. Este un lucru curios că astfel de molecule simple au scăpat atîta timp observației.

Aspectul cel mai promițător al studiilor asupra oxidării propilenei este faptul că reacția este directă și nu sînt implicați produși secundari. Spre deosebire de acest proces, calea industrială actuală de oxidare la oxid de propilenă are loc în trepte intermediare. De exemplu, propilena este mai întîi transformată în clorohidrină, care, după aceea se tratează cu o bază în vederea obținerii oxidului. O altă variantă, un compus ca acetaldehida este mai întîi peroxidat, după aceea supus reacției cu propilena, reacție în care se formează ca produs principal oxidul de propilenă și ca produs secundar acid acetic.

Problema cea mai importantă pentru viitor va fi „acomodarea" noilor catalizatori de argint la aceste reacții. De exemplu, trebuie determinat cel mai adecvat suport pentru acest tip de catalizatori. În ceea ce privește durata lor efectivă de viață, nu s-au constatat deteriorări sesizabile ale catalizatorilor pe toată durata lungă de încercări la scară de laborator.

În paralel cu aceste experimentări s-au făcut unele încercări în vederea obținerii unor cristale de metale din complecși metalici ai naftalinei. Aceste cristale precipită, dacă se adaugă o halogenură metalică la o soluție de naftalinură sau benzenură de metal alcalin în diglimă.

Cristalele de aur, argint, cupru, platină, paladiu, ruteniu, rodiu, fier, cobalt și nichel obținute în acest fel au proprietăți unice. De exemplu aurul și platina astfel obținute se dizolvă rapid în acid azotic 68% fierbinte. Toate, în afară de cupru, argint și aur sînt piroforice la aer.

Metalele „active" au structuri cristaline convenționale. Însă mărimea cristalelitelor este neobișnuit de mică. Cobaltul „activ" are cristalite extrem de mici, probabil mai mici de 10 Å.

Cristalele metalelor „active" sînt catalizatori remarcabili de oxidare a compușilor organici. Ruteniul, paladiul și platina „activă" de exemplu accelerează oxidarea benzenului și toluenului la bioxid de carbon și apă cu randamente mari și în condiții blînde; la fel oxidează alcoolii alifatici primari și secundari la 20°C la aldehidele și cetonele corespunzătoare. Paladiul „activ" oxidează propilena la oxid de propilenă, acetonă și alți produși. La fel argintul activ convertește cu un randament mare etilena la oxid de etilenă. După cum afirmă cercetătorii, o bună alegere a suportului pentru catalizator poate schimba radical caracterul unora din acești catalizatori, putîndu-se realiza arderea completă a hidrocarburilor la bioxid de carbon și apă.

4. *Societatea Decatox din Frankfurt/Main a pus de curînd la punct un procedeu de eliminare a oxizilor de azot din gazele rezultate la producerea și descompunerea termică a nitraților, la oxidarea compușilor organici cu acid azotic și la decaparea metalelor neferoase.*

După noul procedeu, gazele reziduale ce conțin oxizi de azot se spală într-o serie de turnuri stropite cu apă, în ultimele două adăugîndu-se și apă oxigenată ce favorizează formarea acidului azotic. Acesta, cu o concentrație de 45%, se reintroduce în proces. Randamentul de recuperare a oxizilor de azot reziduali ajunge la peste 95%. Dacă nu este necesar a se obține acid azotic, atunci ultima treaptă de spălare este înlocuită cu o cameră de combustie ce lucrează în condiții reducătoare.

După a doua variantă de lucru, gazele reziduale sînt arse în totalitate în condiții reducătoare, într-o cameră de combustie. O parte din oxigenul necesar arderii este dat de oxizii de azot, care sînt în felul acesta reduși la azot.

Căldura rezultată este recuperată într-un generator de abur. Pentru o completă purificare a gazelor reziduale, după generatorul de abur se montează un reactor catalitic care pentru reducerea oxizilor de azot lucrează la temperatură scăzută.

5. *Două firme nipone au descoperit un sistem de recuperare și rafinare a heliului bazat în întregime pe o nouă metodă.*

Echipamentul utilizat se bazează pe principiul permeabilității selective a gazelor și utilizează o fibră sintetică specială. După metoda obișnuită, heliul este recuperat și rafinat prin răcirea gazelor ce conțin heliu, cu ajutorul azotului lichid. În felul acesta sînt lichefiate și recuperate gazele al căror punct de fierbere este mai mare decît al azotului lichid.

Un alt procedeu existent este similar cu cel arătat, cu deosebirea că pentru îndepărtarea impurităților din heliu se folosește cărbune activ.

Noua metodă care utilizează permeabilitatea selectivă a heliului gazos printr-un film de polimer sintetic se afirmă că este cu mult mai eficace și mai economic decît procedeele existente.

Heliul gazos este purificat în mod foarte simplu și anume prin introducerea sub presiune a gazelor ce conțin heliu în noul echipament ce lucrează cu un randament de recuperare de peste 90%.

Costurile de exploatare și investițiile sînt cu circa 30% mai mici decît în cazul metodelor cunoscute.

Noul sistem de recuperare poate fi utilizat

și la purificarea hidrogenului din gazele de la rafinării.

6. Societatea Rhône-Poulenc/Melle-Bezons a adus îmbunătățiri importante procedeului de fabricare a acidului acetic în sensul că oxidarea acetaldehidei se realizează cu aer și nu cu oxigen. Aceasta duce la o creștere a utilizării acetaldehidei cu peste 50%.
Procedeul oferit de unii furnizori printre care firma Lurgi, Lumnus constă din două secții distincte, și anume :
— secția de oxidare, unde se produce acid acetic brut și diluat;
— secția de distilare pentru îndepărtarea apei și rectificarea acidului prin distilare azeotropă.
Principalul utilaj al secției de oxidare este reactorul care conține catalizatorul în strat fluidizat. Catalizatorul constă din săruri metalice care includ și săruri de mangan.
Acetaldehida este alimentată continuu și controlată în reactor, concomitent cu aerul necesar oxidării, pentru a asigura un contact cît mai bun cu stratul fluidizat de catalizator.
Căldura rezultată din reacție este îndepărtată cu un sistem de răcire adecvat. Se afirmă că nu se formează acid peracetic.
Acidul acetic brut rezultat în secția de oxidare este apoi separat de stratul fluidizat și trecut în secția de distilare. Aici are loc îndepărtarea impurităților, acetaldehida recuperată fiind apoi reciclată la secția de oxidare.
Curentul de gaze care părăsește reactorul conține acetaldehidă și acid acetic ce se recuperează în scrubere.
Acetaldehida recuperată din aceste gaze se recirculă în proces, iar acidul acetic diluat trece la distilare.
Bazat pe experiența proprie, societatea amintită a pus la punct un procedeu special de purificare care constă într-o distilare azeotropă în prezența unui amestec de solvenți. Se afirmă că acest amestec de solvenți conduce la randamente excelente, cu consum mic de energie și un grad foarte mare de puritate al acidului acetic.
Procedeul este interesant atunci cînd nu se urmărește și obținerea acidului peracetic coprodus.
Pentru o instalație de 45 000 t/an acid acetic care aplică acest procedeu investițiile totale sînt de 6,76 mil. D.M., iar prețul de cost al produsului 678,8 D.M./t.

7. În Uniunea Sovietică s-a pus la punct un procedeu de fabricare a tiocianatului de sodiu pur din reziduurile de la cocserii. Acesta a fost studiat și definitivat într-o instalație semiindustrială construită în cadrul cocseriei de la Harkov. Produsul obținut aici a fost utilizat cu succes la fabricarea fibrelor acrilice.
O instalație industrială urmează să se construiască la Saratov acolo unde se realizează în colaborare cu Anglia și fabrica de fibre acrilice.

★

Institutul de cercetări și dezvoltare al Combinatului de fibre chimice Soviet Kursk din Uniunea Sovietică a descoperit o fibră bicomponentă, fiecare component avînd proprietăți de contracție, diferite. În prezent noua fibră BKV — 600 produsă într-o instalație experimentală este cercetată din punct de vedere a proprietăților și utilizărilor sale tehnice.
Se prevede fabricarea sa industrială într-un viitor apropiat.

★

În Japonia a fost pus la punct un echipament pentru recuperarea percloretilenei folosită în curățătorii, bazat pe cărbune activ. Mașina livrată în două tipodimensiuni costă 450 000 și 700 000 yeni și asigură un randament de 98%.

★

În S.U.A. s-a pus la punct un nou procedeu de obținere a carburii de siliciu din deșeuri de coji de orez și oxid de fier.
Procedeele uzuale se bazează pe reacția dintre cocs și nisip la temperatura de 2480°C timp de cîteva zile. Noul procedeu lucrează la temperaturi mai scăzute.

★

O firmă japoneză a pus la punct un procedeu de obținere a izoprenului într-o singură treaptă, fiind mult mai economic decît procedeele uzuale, potrivit analizei făcute pe baza datelor rezultate la nivel de pilot.
Un sistem catalitic unic permite transformarea directă a unui amestec de izobutenă și formaldehidă în izopren. Costul unei instalații de 60 000 t/an este evaluat la 10,7 mil. dolari. Poliizoprenul obținut din monomerul fabricat după acest procedeu are același conținut de cis ca și polimerul obținut din monomer preparat prin procedeele în două sau trei trepte.

★

După experimentări întreprinse la scară industrială de către două firme nipone, s-a ajuns la concluzia că producția de ciment poate fi mai mult decît dublată dacă se utilizează un furnal intermediar. După ce carbonatul de calciu este transformat 40% în var, într-un preîncălzitor convențional, descompunerea crește la 90% în noul cuptor în care jeturile de combustibil creează un flux în spirală. Aceasta scade cantitatea de căldură în cuptorul principal unde varul și argila sînt sinterizate în clincher, concomitent cu creșterea capacității de 2—2,5 ori față de normal.

★

Țesăturile de bumbac pot fi ignifugate prin reacția acestora cu intermediari organici obținuți din reacția compușilor halogenați ai fosforului cu amide. Folosind triclorură de fosfor și N-N'-dimetil formamidă s-a produs ignifugarea în condiții bune de reacție.
Se afirmă că are loc de asemenea o ameliorare a rezistenței țesăturilor.

★

De curînd a fost comercializat un nou anestezic bazat pe un compus fluorurat. Acesta se numește Ethran, este neinflamabil și ușor tolerat de pacienți. Totodată se susține că noul compus este de o stabilitate chimică ridicată. Recent F.D.A. a permis vinderea medicamentului, al patrulea anestezic fluorurat apărut pe piață.

★

Studii recente întreprinse la Universitatea din Louisiana-S.U.A. au arătat că metalele grele din apa potabilă produc dereglări cardio-renale. În anumite regiuni unde acestea apar mai frecvent mortalitatea este cu circa 10% mai mare.
S-a urmărit acțiunea cadmiului, arsenului, cuprului, plumbului, argintului și zincului. Aceste metale există în mod natural în apele folosite ca surse municipale de apă, unele dintre acestea fiind esențiale pentru menținerea sănătății, iar altele sînt toxice chiar la concentrații mici.

★

Aflatoxima din făina de arahide și de semințe de bumbac poate fi inactivată printr-o metodă de tratare cu amoniac. Astfel, făina contaminată, menținută 30 min. într-o atmosferă de amoniac la o presiune de cel puțin 3,51 at., prezintă o scădere a conținutului de toxină, care produce cancer la animalele de test sensibile, de pînă la 7 sau mai puțin, p.p.b. de făină, cifră care se află sub limita impusă de F.D.A.
Întrucît testele de alimentare au dovedit siguranța metodei, se pot salva în acest fel cantități mari de făină contaminată care poate fi folosită la hrănirea animalelor.

★

Cercetători de la Universitatea din Virginia — S.U.A. au izolat noi produse antileucemice din Maytenus buchananii, o plantă din Africa de Est.
Acești compuși antileucemici (contra P-338 leucemia șoarecilor) denumiți maytanprină și maytanbutină par a fi similari cu un compus antitumoric, maytanzina. Institutul Național de Cancer a procurat din Kenya 10 t din plantă amintită, pentru obținerea noilor substanțe.
Triptolida și triptiolida, două produse cu aceleași proprietăți antileucemice au fost separate din Tripterygium wilfordii, o plantă comună din Taiwan. Aceste substanțe au un efect profund inhibitor asupra leucemiei limfatice L 1210 a șoarecilor, cel mai bun indicator al testelor clinice. Compușii par a fi primii diterpenoizi tripoxizi recunoscuți.

★

În urma cercetărilor efectuate s-a ajuns la concluzia că proteinele ar putea fi la fel de importante la formarea colesterolului ca și grăsimile saturate. Experiențele biosintetice efectuate cu glicină, serină și acizi amino donori, radioactiv marcați arată că aceștia sînt incorporați în colesterol și alți izoprenoizi la fel de eficienți ca și acizii grași. Această descoperire ridică întrebări interesante în legătură cu posibilitatea influentă a aminoacizilor asupra aterosclerozei și a bolilor cardio-vasculare.

★

De curînd în S.U.A. a fost sintetizat un agent antimalaric cu eficacitate înaltă. Compusul 5,6-dicloro-2-[(4-{[4-(dietilamino)-1-metilbutil] amino}-6 metil-2-pirimidinil) amino] benzimidazol este de circa douăzeci și opt de ori mai eficace decît chinina.
Compusul rezultă din prepararea unor largi grupe pirimidinil-aminobenzimidazoli, dar deși neasemănător ca clasă, are o activitate semnificativă și contra P. gallinaceum.

◇ ◇ ◇

Am reținut

pentru dumneavoastră

Problema alimentației este amplu dezbătută în străinătate atît în cercurile de specialitate din domeniul agriculturii și zootehniei, cît și în cele din industria chimică. La nivelul anului 2000 se apreciază că populația globului va atinge 7 miliarde locuitori care vor trebui hrăniți la un nivel superior celui mediu actual cînd într-o serie de regiuni din Asia, America de Sud și Africa numeroși locuitori sînt malnutriți sau subnutriți. O creștere a producției de cereale înseamnă apă, bioxid de carbon, lumină solară și îngrășăminte chimice, iar un spor de producție de carne înseamnă de asemenea apă, surse organice de azot, hidrați de carbon digerabili, vitamine și săruri minerale. Consumul de apă al producției actuale de alimente reprezintă între 25 și 30% din consumul de apă potabilă al omenirii, a căror rezerve, se împuținează datorită poluării în statele cu o industrie dezvoltată. Conținutul în nitrați al unor ape de suprafață a crescut atît de mult în ultimii ani încît a limitat utilizarea acestora. Un studiu făcut de către Organizația Națiunilor Unite duce la concluzia că există soluții care, însă, necesită investiții mari, pentru a procura apă potabilă necesară acoperirii consumului a 19 miliarde de oameni adică a unei populații de peste 2,5 ori mai mare decît se prevede a fi în anul 2000. Cea de a doua problemă este cea a azotului care implică un consum mare de combustibil. Pentru fiecare tonă de azot sub formă de îngrășăminte, sînt necesare cinci tone de cărbune. La sfîrșitul acestui secol se apreciază că China singură va consuma aproximativ 70 mil. t azot anual care, exprimat prin consumul de cărbuni atinge 350 mil. t anual. Pe această linie se așteaptă ca azobacteriile sau alte microorganisme să contribuie în mai mare măsură la acoperirea necesarului de azot decît în prezent. În afară de bioxid de carbon și azot care se găsesc în atmosferă în cantități nelimitate, cerealele mai necesită și alte elemente pe care o agricultură intensivă le consumă. În această situație apare fosforul și potasiul care sînt absolut indispensabile culturii plantelor. Acoperirea unui necesar în continuă creștere a acestor elemente implică descoperirea unor noi zăcăminte de fosfați și de săruri de potasiu. Din punctul de vedere al nutriției problema asigurării de hidrați de carbon pentru acoperirea necesarului omenirii la sfîrșitul acestui veac se pare totuși că nu prezintă dificultăți insurmontabile. O problemă mai grea însă este cea a proteinelor întrucît omul are nevoie de aminoacizi pe care îi preia în principal din carne, iar carnea se obține cu un randament relativ scăzut în raport cu cantitatea de vegetale consumată. Pe baza unui studiu elaborat de O E C D randamentul de transformare a vegetalelor în proteine animale este următorul:

— lapte	38%
— ouă și pui	30%
— carne de porc	23%
— carne de vițel	10%
— carne de vită	8%

În prezent există mai multe surse de proteine. O cale interesantă pornește de la mazărea din care după extracția proteinelor, hidrații de carbon sînt utilizați ca mediu de cultură pentru obținerea prin fermentație a unei biomase bogată în proteine. Procedeul British Petroleum de obținerea proteinelor din hidrocarburi parafinice liniare constituie un procedeu pus la punct, iar utilizarea și lipsa de toxicitate a produselor rezultate pe deplin dovedite. Toate aceste proteine singure nu pot constitui însă o sursă unică de proteine pentru nutriția umană. De aceea omenirea se orientează spre mare. Apa mărilor și a oceanelor acoperă trei sferturi din suprafața globului și asigură numai 2% din necesarul de hrană a omenirii. Se apreciază că în viitor omenirea va trece la acvaculturi fie pe culturi de planton, fie pe culturi de pește, pentru a acopri necesarul de proteine. Consumul actual de hidrați de carbon și de proteine mediu zilnic pe continente este în prezent următorul pe cap de locuitor (tabela 1).

O E C D — a organizat un studiu de prognoză privind dezvoltarea producției de alimente în perioada 1970—1990 folosind metoda Delphi și consultînd în acest scop 40 de experți. Pe baza acestui studiu a rezultat că în următoarele două decenii se întrevede o creștere a producției de produse de carne cu 25%, o creștere a producției de produse de pește cu 24% și o creștere a producției de unt și alte grăsimi cu 4%. În aceeași perioadă se întrevăd următorii indici de creștere a producției de proteine pe plan mondial:

— carne proaspătă	20%
— pește proaspăt	22%
— proteine vegetale	250%
— proteine din ouă	16%

Această prognoză a nesocotit complet posibilitățile folosirii de proteine de cultură industrială a cărei rezultate actuale fac pe alți experți să considere că acestea vor reprezenta la nivelul anului 1990, 5% din consumul zilnic de alimente a omului, cantitatea cea mai mare de proteine necesară fiind asigurată prin consumul de pește a cărui creștere va lua o proporție considerabilă.

Un aspect mai puțin analizat pînă în prezent în lucrări similare și destul de amplu analizat în lucrările OECD se referă la forma de comercializare a hranei. În locul alimentelor congelate sau conservate în cutii metalice se vor folosi pe o scară mult mai mare alimente liofilizate care implică un foarte mare volum de polimeri fotodegradabili pentru ambalare. Problema ambalajelor pentru alimente este din punctul de vedere al prelucrăriii deșeurilor una din cele mai grele probleme ale marilor centre aglomerate chiar și în prezent întrucît incinerarea lor duce la poluarea atmosferei. De aceea studiile ce se fac în prezent pe linia folosirii unor pelicule sau filme de polimeri care se descompun sub acțiunea luminii după o perioadă scurtă de utilizare apar deosebit de interesante.

Între acidul tereftalic și dimetiltereftalat se duce în ultimii ani o concurență aprigă în cîștigarea unei poziții prioritare a acidului la fabricarea fibre-

Tabela 1

	America de Nord	Europa	America de Sud	Africa	Orientul Apropiat	Orientul Îndepărtat
Calorii/zi	3 120	3 040	2 470	2 360	2 470	2 070
Cereale și legume/zi	321	752	528	803	490	560
Total proteine g/zi	93	88	67	61	76	56
Proteine animale g/zi	66	36	25	11	14	8

lor poliesterice. Problema prezintă un interes deosebit întrucît dinamica de creştere a producţiei de fibre poliesterice, principalul consumator de acid tereftalic sau de DMT este deosebit de vie pe plan mondial în actuala perioadă. În acest sens se estimează că faţă de o producţie mondială de 1,8 mil. t fibre poliesterice în anul 1970, în anul 1975, se vor produce 3,7 mil. t, adică o dublare a producţiei în cinci ani.

Legat de concurenţa dintre cele două materii prime, acid sau DMT, trebuie analizată tehnologia de fabricaţie a polimerului. În această fabricaţie se folosesc două procedee, care se deosebesc între ele după modul de preparare al monomerului — bis — beta hidroxietiltereftalat. Într-unul din procedee un mol de DMT este pus în reacţie cu doi moli de etilenglicol în prezenţa unui catalizator de transesterificare, formînd o moleculă de monomer şi doi moli de metanol. În celălalt procedeu, un mol de acid tereftalic purificat este pus în contact direct cu 1,5 moli etilenglicol formînd direct monomerul şi apă. Deşi din punct de vedere chimic esterificarea directă apare a fi procedeul cel mai simplu, procedeul de transesterificare pornind de la DMT a fost singurul procedeu utilizat pînă în 1963 cînd grupurile Teijin şi Toray din Japonia au trecut la industrializarea procedeului de esterificare directă. Această întîrziere se datoreşte faptului că pînă în anul 1963 acidul tereftalic obţinut prin oricare din procedeele de oxidare cunoscute pînă la acea dată, nu putea fi purificat decît prin trecerea în DMT urmată de cristalizarea şi distilarea acestuia. Pe de altă parte acidul tereftalic este practic insolubil în apă şi în majoritatea solvenţilor organici, ca atare greu de purificat. Între timp în S.U.A. grupurile Amoco (procedeu Mid Century) şi Olin Mathieson (procedeu Mobil) au reuşit să pună la punct procedeul de obţinere a acidului tereftalic corespunzător din punct de vedere calitativ pentru polimerizare. În paralel, independent, şi grupul Teijin-Japonia a elaborat un procedeu similar. Mai recent grupul Mitsubishi-Chemical a industrializat un alt procedeu pentru obţinerea acidului tereftalic, şi anume Henkel II. În acest procedeu acidul tereftalic se purifică prin trecerea acestuia în sare de potasiu urmată de recristalizarea acesteia. Procedeul Henkel, deşi prezintă o purificare simplă, nu este industrializabil pe scară mare aşa încît celelalte procedee caută să se impună, ţinînd seama de poziţia actuală preponderentă a DMT-ului, că în anul 1978, acidul liber va depăşi DMT-ul în balanţa mondială de materii prime pentru fibrele poliesterice.

În cele ce urmează se descriu succint principalele procedee de obţinere a acidului tereftalic.

Procedeul Henkel I, industrializat de Teijin şi Kawasahi cuprinde următoarele faze principale după oxidare:

— izomerizarea în care diftalatul de potasiu în prezenţa unui catalizator pe bază de zinc sau cadmiu este izomerizat la tereftalat de potasiu la temperatura de 400°C sub atmosferă de bioxid de carbon, la presiuni între 5 şi 20 at;

— purificarea care constă din dizolvarea tereftalatului de potasiu în apă, filtrare şi decolorarea soluţiei cu cărbune activ;

— recuperarea potasiului care constă din amestecarea tereftalatului de potasiu purificat cu o soluţie de ftalat monopotasic care este reciclată de la faza a doua, cu precipitarea tereftalatului monopotasic. În a doua fază tereftalatul monopotasic precipitat este amestecat în apă cu anhidridă ftalică cu formare de acid tereftalic şi ftalat monopotasic care este reciclat. Acidul tereftalic precipitat este uscat şi folosit ca atare la fabricarea poliesterilor. Procedeul Henkel II preluat de Mitsubishi, foloseşte reacţia de disproporţionare a benzoatului de potasiu în tereftalat de potasiu şi benzen. În acest scop benzoatul de potasiu amestecat cu catalizator (benzoat de zinc sau de cadmiu) este supus apoi uscării şi încălzirii la temperaturi între 400 şi 450°C, sub atmosferă de bioxid de carbon la presiuni ridicate. Tereftalatul de potasiu rezultat este dizolvat în apă şi filtrat prin cărbune activ. Acidul tereftalic se obţine prin acidularea soluţiei cu acid sulfuric. Reciclarea ionului de potasiu nu este atît de simplă ca la procedeul Henkel II. O nouă variantă în care se preconizează folosirea unui acid slab, ca bioxidul de sulf sau bioxidul de carbon, nu a fost încă industrializată.

De la paraxilen, pînă în prezent, nu există decît două procedee aplicate industrial pentru obţinerea acidului tereftalic. Impuritatea cea mai importantă în procesul de oxidare a paraxilenului o constituie 4-carboxibenzaldehida. În procedeul Amoco, ca promotor de oxidare se foloseşte bromul. Reacţia decurge în acid acetic în prezenţa unor catalizatori de cobalt sau mangan la temperaturi de circa 200°C şi la presiuni de peste 20 at., pentru a menţine masa de reacţie în fază lichidă. Condiţiile de lucru sînt extrem de corosive. Purificarea acidului tereftalic brut constă dintr-o hidrogenare catalitică şi o recristalizare în soluţie apoasă la presiuni şi temperaturi ridicate. Prin hidrogenarea catalitică, 4-carboxibenzaldehida este redusă la acid toluic, iar restul de impurităţi care colorează produsul sînt de asemenea reduse. În procedeul Mobil oxidarea paraxilenului decurge în prezenţa de compuşi de cobalt drept catalizatori, fără utilizarea de brom ca promotor. Reacţia are loc tot în mediu de acid acetic, dar la temperaturi mai moderate (130°C). În acest proces se foloseşte metiletilcetona drept activator. Din acidul brut astfel rezultat se separă catalizatorul, acidul toluic şi 4-carboximetilceluloza prin spălare cu apă. Pentru purificare acidul tereftalic este supus apoi unui proces de sublimare continuă. În acest scop acidul este dispersat în abur. Acestei dispersii i se mai adaugă hidrogen şi catalizator şi apoi întregul amestec este introdus într-un cuptor în care acidul tereftalic este vaporizat. Vaporii sînt filtraţi pentru separarea catalizatorului şi a impurităţilor nevolatile, după care ei sînt condensaţi prin adaos de aburi de joasă temperatură şi de apă demineralizată. O serie de alte procedee folosesc ca agent de purificare acidul acetic. Astfel, Mitsui foloseşte numai acidul acetic în timp ce Celanese foloseşte o hidrogenare urmată de cristalizare în acid acetic, iar Teijin un procedeu modificat de cristalizare din acid acetic.

Continentul african dispune de importante rezerve de materii prime pentru industria chimică, ce sînt în mai mică măsură exploatate decît cele existente pe alte continente ce deţin o industrie chimică dezvoltată. Datorită acestui fapt, în ultimii ani s-au efectuat numeroase studii de exploatare a zăcămintelor şi de dezvoltare a unor ramuri importante ale industriei chimice. La o abundenţă mare de cărbuni, ţiţei, fosfaţi, sulf şi sare se mai adaugă un important potenţial hidroenergetic, Africa deţinînd 30% din potenţialul hidroenergetic mondial.

În prezent industria chimică este concentrată în Africa în principal în două zone şi anume în nordul şi estul continentului. Astfel în Republica Arabă Egipt, Maroc, Algeria şi Tunisia sînt numeroase uzine de îngrăşăminte, iar în Uganda, Kenya, Tanzania Togo, Coasta de Fildeş, Senegal şi Nigeria există uzine chimice şi pentru alte produse ca materiale plastice lacuri şi vopsele, coloranţi, medicamente etc. Produsele pesticide se produc în Egipt, iar soda în Algeria Egipt şi Maroc. Fabricaţia de lacuri şi vopsele este concentrată în Camerun, Coasta de Fildeş, Senegal şi Nigeria, iar fabricaţia de fibre sintetice şi cea de detergenţi în Algeria, Egipt, Libia şi Uganda. Industria petrochimică se află abia la început şi este amplasată atît în ţările producătoare de ţiţei, ca: Libia, Algeria şi Egipt cît şi în Maroc, Tunisia şi Kenya. Printre studiile de prognoză axate pe dezvoltarea industriei chimice din Africa figurează şi lucrările comisiei economice ONU pentru Africa (C.E.A) din care rezultă următoarea dinamică a consumului de produse petrochimice în deceniul actual (1970—1980) atît pe ansamblul continentului, cît şi pe regiuni, consumurile fiind estimate în mii t (tabela 2).

În ceea ce priveşte dinamica producţiei de produse chimice în general şi de produse petrochimice, în special, în actualul deceniu, programele de dezvoltare economică prevăd un ritm susţinut de dezvoltare în special în Africa de Nord şi în Africa de Vest şi în principal în ţările ce deţin zăcăminte importante de ţiţei. Nu este exclus deloc însă faptul că de-a lungul actualului deceniu, descoperirea unor noi zăcăminte de materii prime şi, în special, de ţiţei să genereze noi investiţii în industria petrochimică în ţări în care în prezent acest lucru nu este prevăzut. Din studiile publicate rezultă că majoritatea ţărilor africane au întocmit programe de dezvoltare economică de lungă durată şi că în cadrul acestora industria în general şi industria chimică în special vor cunoaşte în acest deceniu o pondere importantă. Astfel volumul investiţiilor acordate industriei petrochimice pentru întregul continent african este estimat la 435 mil. dolari la nivelul anului 1975 şi de 876 mil. dolari la nivelul anului 1980 în timp ce pentru restul industriei chimice se estimează că de la un volum total de investiţii de 400 mil. dolari, acesta va creşte la circa 800 mil. dolari în anul 1980. Pe zone geografice, conform previziunilor, Africa de nord va cunoaşte cea mai mare dezvoltare, locul doi fiind ocupat în egală măsură de Africa de Vest şi de

Tabela 2

	Total		Africa de Nord		Africa de Vest		Africa Centrală		Africa de est	
	1970	1980	1970	1980	1970	1980	1970	1980	1970	1980
Clorură de polivinil	66	208	29	67	18	69	6	34	13	48
Polietilenă	44	193	18	67	12	64	3	16	11	46
Polistiren	12	37	5	12	3	12	1	4	3	9
Poliamide	20	37	11	25	5	7	1	1	3	4
Poliesteri	10	46	3	15	4	17	1	3	2	11
Poliacrili	4	21	2	10	1	6	0	1	1	4
Formaldehidă	13	36	3	7	3	14	5	10	2	5
Fenol	5	14	1	3	1	6	2	4	1	2
Benzen	24	69	14	31	5	21	1	2	4	15
DDT 75%	14	42	3	9	3	10	3	4	5	19
HCH	15	51	2	7	10	32	0	6	3	12
Cauciuc butadien-stirenic	40	108	16	40	12	32	2	3	10	33

Africa de Est. Pentru dezvoltarea industriei petrochimice, numeroase state africane care deţin zăcăminte de ţiţei condiţionează concesionarea acestora pentru exploatare, de crearea unor unităţi petrochimice. În această situaţie s-a dezvoltat şi continuă să se dezvolte industria petrochimică în Libia, Nigeria şi Algeria. În acest sens, în Libia s-a construit o uzină de metanol, o linie de piroliză şi se preconizează construirea unei linii de amoniac de 350 000 t/an. Nigeria care este în prezent al doilea mare producător de ţiţei din Africa şi al nouălea din lume, exploatarea de noi zăcăminte este condiţionată de construirea unor complexe petrochimice. În Egipt se află în curs de construcţie la Alexandria un complex petrochimic în care se va produce polietilenă, clorură de polivinil, hidrocarburi aromatice, materii prime pentru fibre sintetice, plastifianţi etc. În ultimii ani s-a făcut simţită în Africa o creştere rapidă a consumului de îngrăşăminte chimice. Ca urmare a acestei creşteri şi a existenţei unei baze proprii de materii prime, în actualul deceniu se întrevede o creştere importantă a producţiei în Egipt, Algeria, Tunisia şi Maroc. Astfel, în Egipt este prevăzută construirea unei instalaţii pentru obţinerea fosforului elementar de 120 000 t/an, a unei instalaţii de acid fosforic de 120 000 t/an 100%, a unei uzini de superfosfat triplu cu 45% P_2O_5 de 200 000 t/an şi a unor instalaţii de fosfaţi alcalini de 16 000 t/an. În Algeria producţia de îngrăşăminte chimice complexe va spori de la 120 000 t în 1969 la 700 000 t în 1973, cea de amoniac de la 40 000 t în 1969 la 180 000 t în 1973, iar cea de uree de la 40 000 t la 136 000 t în aceeaşi perioadă.

Alte două ramuri ale industriei chimice la care se întrevede o creştere rapidă a producţiei în actualul deceniu sînt industria săpunurilor care se va dezvolta pe baza resurselor mari de grăsimi vegetale şi industria de medicamente care se dezvoltă prin cooperare cu alte ţări ce deţin experienţă în acest domeniu. Producţia de săpunuri şi detergenţi a Africii este estimată la nivelul anului 1980 la 540 mil. dolari, iar cea de medicamente la 220 mil. dolari faţă de 90 mil. dolari în anul 1970. Este interesant de menţionat faptul că în industria de medicamente s-au realizat numeroase instalaţii de condiţionare şi a început realizarea de instalaţii de sinteză extracţie şi biosinteză în colaborare cu firme vest-europene nord-americane, iar în ultimul timp şi cu întreprinderi socialiste. Astfel, Bulgaria construieşte în Nigeria o Uzină de medicamente, iar Ungaria colaborează cu ţările arabe la construirea unor uzini de medicamente axate atît pe condiţionarea lor, cît şi pe obţinerea substanţelor medicamentoase.

Izopropilalcoolul, se obţine în prezent pe scară industrială printr-un nou procedeu care constă din hidratarea directă a propilenei în prezenţa unui cationit drept catalizator. Acest procedeu pus la punct de filiala vest-germană a firmei Texaco prezintă următoarele avantaje în comparaţie cu procedeele convenţionale de hidratarea propilenei în prezenţa unui acid mineral — reducerea intensităţii corosive a reactanţilor, mai ales în faza de reconcentrare a acidului:

— reducerea consumurilor de energie prin eliminarea concentrării acidului mineral folosit drept catalizator;

— reducerea cantităţilor de ape reziduale şi de emisiuni de bioxid de sulf în aer.

Catalizatorul folosit în noul procedeu are granule de 0,2—0,9 mm. Procedeul constă din trecerea unui amestec de apă lichidă şi propilenă gaz în echicurent prin reactoare în care sub un amestec intens cei doi reactanţi sînt puşi în contact cu catalizatorul. Apa de proces este reciclată de la secţia de purificare a alcoolului, după ce este trecută printr-o coloană cu schimbători de ioni pentru eliminarea ionilor SO_4, Na, Fe. Astfel purificată, apa este preîncălzită într-un schimbător de căldură folosit la răcirea alcoolului izopropilic brut, şi apoi folosită în reacţie.

Propilena depozitată în fază lichidă, este evaporată şi apoi trimisă într-un reactor care conţine patru compartimente separate aşezate pe verticală în care se află catalizatorul. În fiecare zonă catalitică există un sistem de răcire menit să preia căldura de reacţie care este de 12,3 kcal/mol de alcool izopropilic. Soluţia apoasă de alcool izopropilic împreună cu propilena nereacţionată ce se evacuează pe la baza reactorului sînt trimise la un separator de unde alcoolul izopropilic brut după ce este răcit preîncălzind apa de reacţie recirculată este introdusă într-un vas în care este neutralizată cu hidroxid de sodiu. Gazele nereacţionate sînt răcite şi trimise într-o instalaţie de reconcentrarea propilenei. Alcoolul izopropilic brut este supus unei distilări din care, pe la partea superioară se separă eterul diisopropilic, iar pe la baza coloanei un azeotrop cu 87% alcool izopropilic. Acesta este introdus într-o a doua coloană din care pe la bază se separă apa care după o purificare prealabilă printr-o coloană schimbătoare de ioni este reciclată, iar pe la partea superioară alcoolul izopropilic. Acesta este apoi deshidratat cu benzen. Pentru obţinerea unui alcool propilic pur, acesta este supus unei noi distilări în două trepte urmată de o filtrare pe cărbune activ. Factorii care influenţează randamentul de reacţie în procesul de hidratare a propilenei sînt temperatura şi presiunea. În ceea ce priveşte temperatura, o dată cu creşterea acesteia creşte şi gradul de conversie al propilenei. În paralel, însă, creşte şi viteza de hidroliză a grupelor sulfonice din catalizator, fapt ce duce, la temperaturi ridicate, la o degradare rapidă a catalizatorului. Din cercetările efectuate a rezultat că cele mai bune rezultate se obţin la temperaturi între 130 şi 150°C. Pe măsură ce catalizatorul se dezactivează, temperatura este uşor ridicată pentru menţinerea randamentului. Zona de reacţie este răcită cu ajutorul apei de proces în condiţii strict controlate de temperatură.

Presiunea are, de asemenea, o mare influenţă asupra vitezei de hidratare a propilenei, întrucît, în mod practic, nu reacţionează cu apa decît propilena dizolvată în apă. În mod uzual se folosesc presiuni între 60 şi 100 at. În ceea ce priveşte randamentul de reacţie, se consideră că în procedeul descris randamentul optim în alcool izopropilic corespunde unui grad de conversie al propilenei de 75%. La un raport molar de propilenă apă între 12,5 şi 15,0/1 cantităţile de propilenă nereacţionate sînt relativ mici. Propilena nereacţionată este introdusă într-o instalaţie de concentrare, unde este adusă la o concentraţie de 92%. Procesul este controlat cu ajutorul unor cromatografe cu gaz continue.

În ceea ce priveşte catalizatorul, s-a constatat că cele mai bune rezultate se obţin folosind răşini schimbătoare de ioni conţinînd grupe sulfonice. Aceste răşini se obţin sub formă de gel sau sub formă de produse solide cu structură macroporică

Activitatea lor este proporţională cu concentraţia în ioni de hidrogen.

O altă calitate necesară catalizatorului este buna rezistenţă la hidroliză, care depinde atît de compoziţia răşinii, cît şi de temperatura la care a fost folosit. Instalaţia industrială ce foloseşte procedeul descris este confecţionată din oţel inoxidabil. Un studiu tehnico-economic cu privire la posibilităţile de aplicare a acestui procedeu duce la concluzia că investiţiile necesare construirii unei instalaţii de 100 000 t/an alcool izopropilic pur folosind o propilenă de 92% atinge suma de 19 mil. mărci vest germane. Întreaga instalaţie este operată de 4 oameni. Din propilena folosită 94% este transformată în alcool izopropilic, 3,5% în eter şi 2,5% nereacţionată. Consumul de utilităţi pe tona de alcool izopropilic este următorul:

— apă de răcire 46 m^3
— apă de proces 0,3 m^3
— abur de 2,5 at 6,2 t
— abur de 20 at 0,6 t
— energie electrică 128 kWh
— catalizator şi alte chimicale 4,5 mărci
— viaţa catalizatorului minimum 8 luni.

Benzenul constituie hidrocarbura aromatică de cel mai mare tonaj la nivelul anului 1970, volumul producţiei mondiale fiind estimat la 12 mil t. Benzenul se obţine din două materii prime diferite, cărbunii sau ţiţeiul, tendinţa în ultimii ani fiind trecerea la obţinerea lui din fracţiuni petroliere. Cu toate acestea benzenul de cocserii asigură şi în prezent peste jumătate din necesarul mondial al acestui produs. Benzenul provenit din cărbuni este un subprodus al cocseriilor şi volumul producţiei este determinat de consumul omenirii de cocs metalurgic, dintr-o tonă de cărbune cocsificabil rezultînd în medie circa 6 litri de benzen. Procedeul clasic de obţinerea benzenului constă din spălarea uleiurilor uşoare rezultate în procesul de cocsificare cu acid sulfuric, neutralizarea cu sodă caustică şi distilarea. Un procedeu îmbunătăţit pus la punct de firma Houdry, şi anume procedeul Litol constă din hidrogenarea catalitică a uleiurilor uşoare urmată de dezalchilare. Deşi procedeele îmbunătăţite de valorificarea uleiurilor uşoare de la cocserie nu au prins teren în ultimii ani ca urmare a procesului de stagnare a industriei siderurgice în ţările capitaliste, în perspectivă, cînd cărbunele se prevede a deveni principala sursă de hidrocarburi se apreciază că vor rezulta cantităţi mari de hidrocarburi aromatice necondiţionate de consumul de cocs în siderurgie. În timp ce conţinutul în benzen a uleiurilor uşoare provenite de la cocserii este ridicat, în medie 77% benzen, 17% toluen şi 6% xileni, fracţia aromatică provenită din reformarea catalitică a benzinei are un conţinut relativ redus în benzen (circa 10%), 50% toluen şi 40% xileni. Fracţia lichidă provenită din piroliza benzinei are un conţinut mai ridicat în benzen (30%), 16,8% toluen, şi 6,7% xileni. Capacitatea mondială de producţie de benzen repartizată pe zone geografice a evoluat în perioada 1965—1970 după cum urmează:

	1965 mii t	1970 mii t
Europa de răsărit	1 783	3 500
Europa de Vest	1 068	2 760
America de Nord	2 972	4 003
America de Sud	51	140
Asia şi Australia	422	1 660
Alţi producători	90	102
Total mondial	6 386	12 165

În S.U.A. principala sursă de benzen rămîne reformarea catalitică care la nivelul anului 1971 asigură 70% din volumul total al producţiei. Circa 10% din benzen provine din piroliza benzinei, ca subprodus la fabricarea olefinelor. În perspectivă ponderea acestei surse de aromatice se apreciază că va creşte ca urmare a creşterii producţiei de etilenă. Astfel în anul 1975 se estimează că fracţiile grele vor ocupa o pondere sporită în producţia de etilenă — circa 27—34%, iar în 1980 circa 50%, faţă de 10% în anul 1970. În aceste condiţii vor rezulta din piroliză cantităţi sporite de hidrocarburi aromatice care vor spori ponderea benzenului provenit prin acest procedeu.

Pe de altă parte o sursă importantă de benzen o constituie toluenul rezultat o dată cu benzenul prin oricare din procedeele descrise. Pentru obţinerea benzenului toluenul care are relativ puţine utilizări şi ca urmare un preţ de vînzare mai redus, este supus hidrodezalchilării. În S.U.A. în anul 1971 circa 10% din întreaga producţie de benzen provenea din hidrodezalchilarea toluenului. Ca urmare a dezvoltării rapide a industriei petrochimice şi a creşterii consumului de benzen, producţia de benzen din S.U.A. este în prezent acoperită în proporţie de peste 90%, de industria petrochimică şi numai sub 10% de industria cocsochimică. În ţările vest europene 33% din capacitatea totală de producţie a benzenului provine de la reformarea catalitică, 43% din instalaţiile de piroliză a benzinei pentru obţinerea ca produs principal al olefinelor, şi 24% din industria cocsochimică. În capacitatea de producţie inclusă în benzenul de la reformare şi de la piroliză sînt incluse şi instalaţiile de hidrodezalchilare a căror capacitate totală atinge 2 mil. t. Cum din dinamicile de pînă acum în ţările vest-europene se constată că producţia de olefine se dublează la fiecare cinci ani, se apreciază că în viitorul apropiat, respectiv în anul 1977, 48% din producţia de benzen va rezulta din instalaţiile de piroliză, 36% din instalaţiile de reformare şi numai 14% din industria cocsochimică.

Japonia este un alt mare producător de benzen. Producţia japoneză de benzen a crescut de la 17 600 t benzen în anul 1950, la 133 600 t în anul 1960 şi respectiv la 1 584 700 t în anul 1970. În ceea ce priveşte sursele de materii prime este de semnalat faptul că în timp ce în anul 1960 întreaga producţie provenea de la cocserii în anul 1965, 14 800 t proveneau din industria petrochimică, iar în 1970, 1 212 400 t aveau aceeaşi proveniență. Ritmul spectaculos de dezvoltare al industriei chimice japoneze care importă integral ţiţeiul prelucrat se reflectă şi în dinamica producţiei de benzen provenită pe această cale. Din producţia totală actuală de benzen a Japoniei circa 50% provine din instalaţiile de piroliză destinate fabricării etilenei, circa 25% din reformare şi hidrodezalchilare şi restul din industria cocsochimică. Din producţia mondială de benzen se estimează că aproximativ 40% este utilizată la fabricarea etilbenzenului şi respectiv a stirenului, 20% la fabricarea fenolului via cumen, alte 20% la fabricarea ciclohexanului şi restul de 20% la fabricarea detergenţilor alchilaţi, a anhidridei maleice, a insecticidelor clorurate etc.

În tabela de mai jos este exprimat în procente consumul de benzen pe principalii consumatori în anul 1970 în S.U.A., Europa de vest şi Japonia.

Utilizări	S.U.A.	Europa de vest	Japonia
Cumen — fenol	20	20	13
Etilbenzen	42	41	49
Ciclohexan	16	17	28
Detergenţi alchilaţi	3	6	4
Anhidridă maleică	4	4	2
Alti consumatori	15	12	6

Este interesant de semnalat faptul că în timp ce industria cocsochimică livrează majoritatea benzenului rezultat, la alţi beneficiari, industria petrochimică care se caracterizează printr-un înalt grad de integrare consumă pe aceleaşi platforme pe care îl produc, cantităţi tot mai mari de benzen. Acest fapt a dus de exemplu la situaţia ca în S.U.A. 42% din întreaga cantitate de benzen produsă să nu fie vîndută, ci consumată de firmele petrochimice producătoare. În Japonia ponderea benzenului consumat de producători este de 43%, iar în ţările vest-europene a fost de 38%. Ţările pieţii comune au prezentat în 1968 un grad de folosire internă a benzenului de 35% care se apreciază că va creşte la 60 % în anul 1976. Ca urmare a creşterii gradului de integrare a instalaţiilor petrochimice în anii imediat următori. Pe plan mondial unii experţi apreciază că în medie din cantitatea de benzen produsă numai 50% se comercializează restul fiind folosită de firmele producătoare.

În ceea ce priveşte comerţul internaţional de benzen, în anul 1970, în Japonia dintr-o cantitate totală produsă de 1580 mii t, la export s-au vîndut numai 105 mii t, restul vînzîndu-se pe piaţa internă. În acelaşi an ţările vest-europene au importat circa 10% din producţie şi au exportat 1%. S.U.A. a importat circa 5% din volumul producţiei şi a exportat o cantitate aproximativ egală. În perspectivă, cu toată stagnarea creşterii

consumului din anii 1970—1971 din țările capitaliste, se estimează ca în anii următori consumul de benzen va marca o creștere medie de 8% anual. Se apreciază că țările vest-europene, a căror capacitate de producție depășea cu puțin 3 mil. t în anul 1971, vor atinge un nivel de producție de 5 mil. t în 1975, ca urmare a creșterii capacităților de piroliză pentru producția de etilenă. Din cele minimum 5 mil. t ce se vor produce în aceste țări, conform estimărilor în anul 1975, se apreciază că pentru etilbenzen — stiren se vor consuma 2,1 mil. t pentru fenol via cumen 0,9 mil. t, pentru ciclohexan 0,8 mil. t, iar pentru restul consumatorilor 1 mil. t. Studiile de prognoză tehnologică indică unele modificări posibile în balanța de consum a benzenului chiar la mijlocul acestui deceniu. Pe de o parte există posibilitatea apariției unor noi mari producători de benzen prin crearea unor puternice complexe petrochimice în țările ce dețin zăcăminte proprii importante de țiței. Pe această linie pot apare producători importanți în țările din golful Persic și în special în Irak. Pe de altă parte există și posibilitatea ca unii din actualii consumatori de benzen să renunțe la această materie primă trecînd pe procedee noi, mai economice ce folosesc alte materii prime. Pe această linie extracția stirenului din produsele de piroliză prin procedeul styrex și fabricarea anhidridei maleice din butene, pentru care în prezent există mai multe procedee (BASF, Bayer, Mitsubishi etc.) sau din butan (procedeul Chevron, procedeul Amoco etc.) constituie doar două exemple. Probabil că balanța benzenului nu va fi totuși excedentară. După părerea unor experți, activitatea susținută ce se duce pe linia combaterii poluării atmosferei va determina renunțarea la folosirea tetraetilplumbului ca agent antidetonant în benzină, situație în care hidrocarburile aromatice vor constitui, ca adaos în benzine un înlocuitor al izooctanului.

Acetatul de vinil constituie după clorura de vinil un al doilea consumator de acetilenă care a abandonat în ultimii ani această materie primă în favoarea etilenei care, așa cum se știe se obține în cantități mari și în condiții mult mai economice prin piroliza unor hidrocarburi saturate. Cea mai mare instalație de acetat de vinil monomer din lume, pornind de la etilenă și dispunînd de o capacitate de producție de 140 000 t/an a fost pusă în funcțiune în Texas în anul 1971, pe baza procedeului U S I. Procesul decurge într-o singură fază în care un amestec de etilenă, oxigen și acid acetic în fază de vapori trec peste un catalizator în strat fix la presiuni între 1 și 7 atmosfere și la temperaturi de sub 160°C. Catalizatorul este amplasat într-un reactor tubular răcit cu apă care preia căldura de reacție. Apa de răcire circulă într-un circuit închis sub o presiune mai mare decît cea a reactanților din spațiul tubular. Experiențele efectuate în instalații semiindustriale au dus la concluzia că viața catalizatorului depășește 2,5 ani. În afară de acetat de vinil, din reacție rezultă ca impuritate principală bioxidul de carbon provenit din oxidarea etilenei. În procente molare compoziția produselor de reacție este următoarea: acetat de vinil 91%, bioxid de carbon 8% și alte impurități 1%.
Produsele rezultate din reacție sînt răcite pentru condensarea acetatului de vinil. Gazele necondensate după răcire sînt introduse pe la partea inferioară a unui absorber în care acetatul de vinil necondensat în faza anterioară este absorbit într-o soluție de acid acetic. Folosirea soluției de acid acetic ca agent de absorbție prezintă următoarele avantaje:

— nu se introduc în instalație produse noi;

— cele trei produse: acetatul de vinil, apa și acidul acetic sînt miscibile.

Această soluție se amestecă cu acetatul de vinil rezultat la condensarea produselor de reacție, iar amestecul rezultat este trimis la instalația de separare care asigură o recuperare de 99,9% a acetatului de vinil rezultat. Gazele nedizolvate în absorber sînt spălate cu apă pentru reținerea acidului acetic, care pe ansamblul instalației este recuperat în proporție de 99,9%. După spălare, gazele conțin etilenă nereacționată, bioxid de carbon și oxigen. Bioxidul de carbon este eliminat din amestec prin absorbție sub presiune într-o soluție de carbonat de potasiu, din care prin detentă este evacuat în atmosferă. Oxigenul și cu etilena sînt reciclate în reactor după ce în prealabil au fost trecute printr-un evaporator de acid acetic în care s-au saturat cu vapori de acid acetic. La baza acestui evaporator se colectează o serie de impurități ca diacetați, glicolați și polimeri. Vaporii de acid ce părăsesc evaporatorul sînt supraîncălziți înainte de a fi introduși în reactor. Oxigenul necesar procesului se adaugă vaporilor imediat înainte de intrarea reactanților în reactor printr-un dispozitiv care asigură o bună omogenitate a acestuia pentru a se evita formarea de concentrații de oxigen — etilenă în interiorul limitelor de explozie. Amestecul de reactanți este introdus în reactor în proporție care variază în funcție de condițiile de reacție. Împreună cu reactanții se mai introduc ca produse secundare apă, bioxid de carbon argon, precum și mici cantități de azot, etan și metan. Secția de recuperare a produselor reține întreaga cantitate de acid acetic nereacționat, acetatul de vinil format și toate impuritățile mai puțin volatile decît bioxidul de carbon. În final circa 0,2% din produse conținînd bioxid de carbon, etilenă, oxigen și alte produse mai puțin volatile nu sînt recuperate. În secția de recuperare se separă produsele necondensabile de acetatul de vinil brut în amestec cu apa și acidul acetic, care se separă în acetat de vinil brut și acid acetic și apă, acidul acetic fiind recuperat și reciclat. De asemenea în această secție se separă impuritățile ușoare și cele grele. Acetatul de vinil brut este supus unei distilări primare cu ajutorul a 3 coloane. În prima coloană sînt separate acidul acetic de acetat de vinil-apă și de impurități. În celelalte coloane se separă acetatul de vinil din azeotropul acetat de vinil-apă și ultimile urme de acid acetic. Apa separată conține mici cantități de acetat de vinil dizolvat care este, de asemenea, recuperat. Apa reziduală conținînd sub 10 p.p.m. acetat de vinil este trimisă la instalația de epurare a apelor reziduale. Uscarea acetatului de vinil se face printr-o nouă distilare, produsul finit avînd un conținut de sub 10 p.p.m. apă. Dintre produsele secundare se recuperează acetaldehida și alte fracții ușoare. Produsele nerecuperate sînt trimise la o faclă. Impuritatea cel mai greu de eliminat din acetatul de vinil este acetatul de etil care are un punct de fierbere foarte apropiat de al acestuia. De aceea după purificare acetatul de vinil conține pînă la 25 p.p.m. acetat de etil. Condițiile de exploatare a instalației sînt astfel alese încît să nu fie necesare aliaje speciale pentru execuția utilajelor. Instalația este pe ansamblu constituită din oțeluri inoxidabile cu excepția coloanelor pentru distilarea acidului acetic care sînt confecționate din aliaje speciale. Rezervoarele de depozitarea acetatului de vinil sînt confecționate din oțel carbon, iar cele pentru depozitarea acidului acetic glacial din aluminiu. Produsul finit are următoarele caracteristici:

— acetat de vinil, % min	99,9
— densitate 20/20	0,9338
— punct de fierbere, °C	72,4—72,8
— apă, p.p.m.	50—300
— aciditate ca acid acetic, p.p.m.	25—50
— acetaldehidă, p.p.m.	25—75
— produse nevolatile, p.p.m.	8
— fier, p.p.m.	0,1
— acetat de metil max., p.p.m.	10
— acetat de etil max., p.p.m.	25
— culoare	sub 5 APHA

Reducerea conținutului în oxizi de azot al atmosferei, constituie o problemă majoră în țările industrializate datorită toxicității mari pe care acestea o prezintă față de organismul uman. În S.U.A., pe baza unor studii recente s-a constatat că în medie 60% din oxizii de azot existenți în atmosferă provin din arderea combustibililor solizi în cuptoare. În afara acțiunii iritante asupra mucoaselor nazale și oculare, oxizii de azot contribuie la reacțiile fotochimice pentru formarea smogului (un amestec de ceață și fum foarte răspîndit în zonele industriale în care datorită condițiilor meteorologice se formează în mod frecvent ceața), care face imposibilă respirația. În procesul de combustie timpul de contact al combustibilului cu aerul este în general prea scurt pentru ca oxigenul să formeze cu azotul bioxid de azot. De aceea produsul nociv predominant existent în gazele de ardere este oxidul de azot. Acest lucru este valabil și în cazul folosirii de combustibili lichizi sau gazoși. Astfel la arderea metanului în aer, în gazele de ardere se găsesc 520 p.p.m. NO și numai 2,8 p.p.m. NO_2. La arderea acetilenei proporția în care se formează acești oxizi în gazele de ardere este de 804 p.p.m. NO și 3,8 p.p.m. NO_2. La arderea etilenei proporția este de 880 p.p.m. NO și 3,5 p.p.m. NO_2, iar la arderea hidrogenului 584 p.p.m. NO și 3,1 p.p.m. NO_2. Cercetări mai atente au dus la concluzia că pentru un același

combustibil, în funcţie de temperatura flăcării, respectiv de raportul dintre combustibil şi aer se obţin proporţii diferite de oxizi de azot, cantităţile fiind cu atît mai mari cu cît excesul de aer este mai mic. Astfel în cazul acetilenei la o proporţie de 2% hidrocarbură şi 98% aer în gazele de ardere se formează 82,6 p.p.m. NO şi 1,98 p.p.m. NO_2, în timp ce la 3% hidrocarbură şi 97% aer se formează 804 p.p.m. NO şi 3,8 p.p.m. NO_2, iar la 4,5% hidrocarbură şi 95,5% aer se formează 4 228 p.p.m. NO şi 5,01 p.p.m. NO_2. În general se poate afirma că hidrocarburile lichide produc prin combustie mai mulţi oxizi de azot decît cele gazoase, iar cărbunii produc emisiuni şi mai mari de oxizi de azot decît cele lichide. La temperaturi de combustie relativ joase conţinutul în azot al combustibilului joacă un rol important. Printre măsurile menite să reducă emisiunile de oxizi de azot în atmosferă sînt: folosirea unui mic exces de aer de combustie, recircularea parţială a gazelor de ardere, injecţia de vapori de apă în gazele de combustie, combustia în două trepte etc. Prin recircularea gazelor în zona de ardere se reduce temperatura flăcării şi prin urmare şi debitul de oxizi de azot. Folosirea unui exces redus de aer are efecte similare, dar poate duce la combustibil nears şi emisiuni de oxid de carbon. Combustibili lichizi, pentru folosirea unui exces minim de aer, trebuie vaporizaţi înaintea combustiei cu ajutorul gazelor de ardere. Injectarea de vapori de apă în zona de combustie diluează gazele colorînd astfel temperatura flăcării. Combustia în două trepte permite ca în prima treaptă combustibilul să ardă cu cantităţi substoichiometrice de aer, formarea oxizilor de azot fiind împiedicată de lipsa de oxigen. În cea de a doua treaptă se injectează aer suplimentar care permite arderea combustibilului nears. În aceste condiţii temperatura flăcării se reduce, reducîndu-se astfel şi cantitatea de oxizi de azot formată.

O ultimă metodă de reducere a emisiunilor de oxizi de azot este tratarea catalitică a gazelor arse. Pe această linie există două posibilităţi, şi anume:

— descompunerea catalitică a oxizilor de azot în cele două elemente componente, proces pentru care încă nu s-a descoperit pînă acum un catalizator convenabil din punct de vedere economic;

— reducerea catalitică a oxizilor de azot la temperaturi de circa 600°C prin amestecarea gazelor de ardere cu un gaz reducător ca metanul, oxidul de carbon sau hidrogenul.

Pentru această reducere se pot folosi drept catalizatori platinul, paladiul sau rodiul. Viaţa catalizatorului depinde de temperatura la care lucrează întrucît acesta este supus unei tendinţe de oxidare sub acţiunea gazelor de ardere. Din experienţa acumulată pînă în prezent catalizatorul sub formă de fagure de miere, se comportă cel mai bine în timp. Acest procedeu prezintă avantajul unei pierderi mici de presiune şi un randament bun din punctul de vedere al reducerii emisiunilor de oxizi de azot.

★ ★ ★

În Uniunea Sovietică la Shatlyk — RSS Turcmenia, a fost pus în evidenţă un nou zăcămînt de gaze naturale, cu un debit record, şi anume de 1,5 mil. m^3 gaz/zi.

O primă evaluare a acestui depozit descoperit de curînd, arată că acesta depăşeşte $1{,}5 \cdot 10^6$ mil. m^3 gaz.

Construcţiile pentru exploatarea acestor rezerve imense au început deja în apropiere de Kara-Bata.

Se apreciază că la sfîrşitul planului cincinal, se vor extrage anual din acest zăcămînt circa 25 000 mil. m^3 gaz.

★

În Uniunea Sovietică, în cadrul Combinatului de metale neferoase de la Almalyk, pentru extinderea producţiei de îngrăşăminte complexe la 1,5 mil. t/an în 1975, s-a planificat realizarea unei instalaţii pentru fabricarea acidului fosforic pe cale umedă după procedeul cu semihidrat, pus la punct în U.R.S.S. Aceasta este cea de a treia fabrică ce va aplica noul procedeu; prima este deja în funcţiune la Krasnouralsk, iar cea de a doua în construcţie la Sredneuralsk urma să fie gata la sfîrşitul anului 1972. În anul 1974, în cadrul Combinatului de la Almalyk se va da în funcţiune o fabrică de 50 000 t/an ureofosfaţi de amoniu.

★

Uniunea Sovietică a semnat de curînd un contract în valoare de 100 mil. DM, cu Societatea BASF, privind construirea a două fabrici de hidroxilamină, avînd fiecare o capacitate anuală de 40 000 t.

Acestea vor înlocui capacităţile existente învechite, care s-au dovedit neeconomice şi au cauzat multe probleme de poluare. BASF asigură proiectarea şi ingineria celor două unităţi, precum şi construcţia şi darea în funcţiune care va avea loc la sfîrşitul anului 1975.

Produsul finit hidroxilamina se va utiliza la fabricarea caprolactamei.

★

În Uniunea Sovietică la Orenburg urmează să intre în funcţiune la sfîrşitul anului 1973 cea mai mare instalaţie din lume — privind reducerea conţinutului de sulf din gazele reziduale ale unităţilor de recuperare a sulfului după metoda Claus. Fiecare din cele trei instalaţii cu o capacitate de 800 t/zi, emană pe oră circa 76 000 m^3 din care sulful se recuperează după un procedeu pus la punct de Institutul francez de petrol (IFP). Procedeul se deosebeşte de celelalte metode de recuperare a sulfului prin aceea că reacţia dintre H_2S şi SO_2 are loc într-un solvent ce conţine un catalizator şi în care acestea sînt solubili, dar în care sulful este foarte puţin solubil.

★

În Ungaria la Szolnok, se construieşte o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate anuală de 200 000 t.

Aceasta se realizează pe baza unui contract în valoare de 3 mil. ruble încheiat cu Polonia.

Ca materie primă se va folosi sulf polonez.

★

În Republica Populară Ungară a intrat în funcţiune, în cadrul Combinatului de îngrăşăminte cu azot de la Pét, fabrica de alcool furfurilic.

Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea de producţie, dar s-a menţionat că aceasta se va dubla pînă în 1975.

În cadrul aceluiaşi combinat a început să se fabrice şi tetrahidrofuran.

★

În Polonia, la Krakow, se montează o nouă fabrică pentru producerea fosfaţilor furajeri. Aceasta va avea o capacitate anuală de 50 000 t şi urmează să intre în funcţiune la sfîrşitul anului acesta.

★

În Polonia la Yasulo, va începe în iulie acest an construcţia fabricii de negru de fum, prima de acest fel din ţară.

Aceasta va avea o capacitate de 12 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1974. Investiţiile se realizează în colaborare cu două firme nipone, şi anume Asahi Carbon şi Kawasaki Heavy Ind. Prima asigură ingineria de bază şi testele de garanţie, iar cealaltă ingineria de detaliu şi echipamentul.

Produsul finit se va utiliza în industria cauciucului şi în special la fabricarea anvelopelor din cauciuc stiren-butadienă.

★

În Republica Democrată Germană se construieşte la Magdeburg, cu ajutorul tehnic al Poloniei, o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate anuală de 100 000 t. Utilizînd procedeul cu dublu contact, fabrica va utiliza ca materie primă sulf importat de la minele din Tornobrzeg-Polonia.

De asemenea este planificată realizarea în aceleaşi condiţii a celei de a doua instalaţii de 200 000 t/an a cărui amplasament nu a fost încă definitivat. Construcţia va începe în 1973—1974 şi va costa circa 8,5 mil. dolari.

★

În Italia la Ottana — Sardinia, urmează să intre în producţie în acest an o instalaţie de fibre poliesterice cu o capacitate anuală de 30 000 t. Ingineria de bază este asigurată de Societatea Toray, după a cărei tehnologie se şi lucrează. Tot aici se produc şi 50 000 t/an fibre acrilice, după procedeul Châtillon.

★

În Republica Federală Germania Societatea Knapsack investeşte 10 mil. DM într-o fabrică pentru conversia a 250 t/zi fosfogips

deşeu de la fabricarea acidului fosforic în ipsos pentru construcţie. Acesta din urmă va fi utilizat la obţinerea panourilor de construcţie.
Instalaţia va lucra după procedeul Guilini.

★

În Anglia, în cadrul fabricii de acid tereftalic de la Wilton, se montează utilajele necesare tratării efluenţilor rezultaţi în această instalaţie.
Investiţiile se ridică la 300 000 lire.
Dintre utilajele mai importante se menţionează: un filtru biologic în trei trepte cu eficacitate mare, precum şi rezervoare cu alimentare radială.

★

Societatea engleză Fison a pus la punct într-o instalaţie pilot, în cadrul Centrului de cercetări de la Levington, un procedeu îmbunătăţit de fabricare a acidului fosforic după metoda cu semihidrat. Preţul de cost al tonei de P_2O_5, într-o instalaţie de 50 mii t./an ce foloseşte fosforită de Maroc este de 47,45 lire faţă de 51,2 lire după metoda cu dihidrat.
Sînt în construcţie două instalaţii industriale care vor lucra după acest procedeu: una în India la Bombay de 390 t/zi şi alta în Jugoslavia la Trepca de 160 t/zi. Constructorul acesteia din urmă este firma Lurgi.

★

În Franţa la Pauillac a început construcţia unei fabrici de cumen, cu o capacitate anuală de 100 000 t. Aceasta se montează de către firma Shell şi va lucra după procedeul U.O.P.

★

În Argentina la La Plata se construieşte, cu ajutorul tehnic al firmei Krupp, o fabrică de dimetiltereftalat, cu o capacitate anuală de 14 000 t, care va aplica procedeul Dynamit-Nobel.
Investiţiile se ridică la 10 mil. dolari şi urmează a se realiza în circa 18 luni.

★

În Maroc la Sidi Kacem, a fost dată în funcţiune cea de a doua etapă de dezvoltare a rafinăriei, cu o capacitate anuală de 800 000 t, ajungîndu-se astfel în final la o producţie de 1,2 mil. t/an.
Construcţia a început în aprilie 1971 şi a durat numai un an. Contractorul principal a fost firma franceză Heurtey.
Investiţiile s-au ridicat la 200 000 mil. Dirhami.
Printre obiectivele intrate în funcţiune se menţionează: o unitate de separare şi stabilizare a gazolinei de 190 000 t/an, alta de separare a propan-butanului de 64 000 t/an, o instalaţie de reformare catalitică cu hidrodesulfurizare de 64 000 t/an şi alta de rectificare la presiune ridicată de 370 000 t/an.

★

În India, în cadrul complexului petrochimic de la Baroda, statul Gujarat, a început construcţia unei fabrici de polietilenă de densitate joasă, cu o capacitate anuală de 80 000 t/an.
Asistenţa tehnică este asigurată de Societatea ATO-Plastique care pune la dispoziţie şi licenţa de fabricaţie.
Investiţiile se ridică la 335,6 mil Rs.
La intrarea în funcţiune care va avea loc în anul 1974, se prevăd a lucra în această instalaţie circa 500 de persoane.

★

În Venezuela, în cadrul complexului petrochimic de la El Tablaze se construieşte cu asistenţa tehnică a firmei Coppée — Rust o instalaţie pentru producerea anuală a 50 000 t polietilenă de densitate joasă.
Darea în funcţiune va avea loc în anul 1974, peste jumătate din produsul finit fiind destinat exportului.
Această instalaţie face parte din planul de dezvoltare masivă a industriei petrochimice din această ţară, pentru care este prevăzut a se investi pînă în anul 1975, peste 800 mil. dolari.

★

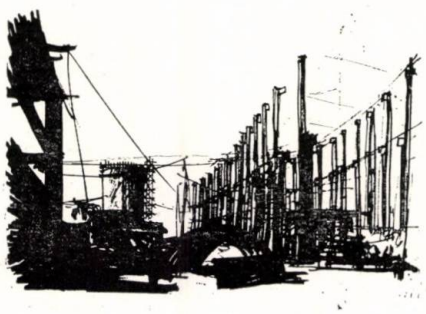
Au fost publicate noi date în legătură cu combinatul de îngrăşăminte complexe ce se construieşte în Franţa la Le Havre. În afară de fabricile de acid sulfuric, acid fosforic şi fosfat monoamoniacal, sînt planificate noi unităţi de producţie, şi anume o instalaţie de acid azotic şi alta de superfosfat triplu şi una de îngrăşăminte complexe NPK.
Fabrica de acid sulfuric de 1500—1600 t/zi care va lucra după procedeul Monsanto, va folosi ca materie primă sulful elementar.
Darea în funcţiune va avea loc în prima jumătate a anului 1974.
Instalaţia de acid fosforic, cu o capacitate de 600 t P_2O_5/zi, urmează să utilizeze ca materie primă fosforita de Maroc şi va aplica procedeul Singmaster Breyer.
Fabrica de acid azotic care urmează a fi gata la jumătatea anului 1974, se bazează pe procedeul Pierrefitte.
Unităţile de îngrăşăminte includ o fabrică de 1500 t/zi îngrăşăminte complexe NPK (17:17:17) şi alta de superfosfat triplu, mult mai mică, şi anume de 50—100 t/zi.

★

În Italia în cadrul complexului de la Ravenna, a început producţia la scară industrială a acetilalcoolilor, după un procedeu pus la punct de societatea Snam Progetti.
Iniţial s-a produs numai alcool metil-butilic, dar în scurt timp s-a fabricat metilbutenol şi acum şi dimetilsindiol.
Se afirmă că fabrica este cea mai mare de acest tip din lume.

★

În Belgia la Antwerp, a intrat în funcţiune instalaţia de propilenglicol cu o capacitate anuală de 80 000 t prevăzută a se extinde la 120 000 t.
Investiţiile s-au ridicat la 32 mil. D.M. şi s-au realizat de către Societatea Bayer.



CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Echilibrul lichid-vapori în sistemele formate de acidul clorhidric cu etan, propan, acetilenă şi clorură de etil. Acidul clorhidric gazos, obţinut din reacţia acizilor sulfuric şi clorhidric, conţine o serie de impurităţi organice: etan, propan, acetilenă, clorură de etil etc.
Date referitoare la echilibrul lichid-vapori pentru sistemele conţinînd HCl şi aceste substanţe în concentraţii mici nu se găsesc în literatură; ca atare, s-a urmărit studierea acestui echilibru pentru determinarea coeficienţilor de distribuţie şi stabilirii posibilităţii purificării HCl de aceste impurităţi prin rectificare la temperatură scăzută.
S-a determinat dependenţa coeficienţilor de distribuţie de temperatură în intervalul -112 . . . -90°C şi de concentraţia microimpurităţilor în domeniul $5 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-1}$% vol. În domeniul de concentraţie studiat, datele obţinute se supun legii lui Henry.
Valorile mari ale coeficienţilor pentru sistemele studiate dovedesc posibilitatea purificării avansate a HCl de microimpurităţile organice prin rectificare la temperatură joasă. S-au calculat, cu ajutorul metodei statistice, coeficienţii de activitate termodinamică pentru microimpurităţi.

Deviatih, G. G., Dudorov, V. I., Agliulov, N. H., Stepanov, V. M. şi Smirnov, M. I., Izv. Akad. Nauk, Ser. Him. nr. 12, dec. 1972, p. 2 653—2 657.

Cinetica reacţiilor în domeniul p.p.m. Însemnătatea pentru protecţia mediului înconjurător. Rezolvarea multor probleme din domeniul poluării atmosferei necesită cunoaşterea reacţiilor chimice care se produc în atmosfera poluată. Un caz limită sînt sistemele de reacţii în care o grupă de parteneri de reacţie, anume poluanţii, se găsesc în concentraţii reduse, pe cînd cealaltă grupă — componentele aerului — sînt în concentraţii mari.
În articol se descrie însemnătatea studiului cinetic al unor asemenea sisteme. Sînt prezentate două exemple speciale. Unul îl reprezintă reacţiile mercaptanilor cu ozon într-un reactor cu tranzit. S-a constatat că vitezele iniţiale urmează o lege în timp de ordinul 2. Viteza de reacţie la mercaptanii liniari cercetaţi creşte cu lungimea catenei; mercaptanii cu catena ramificată reacţionează mai încet decît cei cu catena liniară. Drept produse de reacţie au fost identificate combinaţii carbonilice şi disulfuri. Al doilea sistem studiat a fost oxidarea hidrocarburilor, în cazul unui amestec etilenă-aer, cu un catalizator în formă de fagure din Al_2O_5 impregnat cu Pt. Rezultatele cercetărilor efectuate în domeniul difuziei sînt, în cazul unor concentraţii mici, în suficientă concordanţă cu teoria lui Seifert şi Schmidt. Modelul matematic descris poate folosi în practică drept bază pentru evaluarea conversiilor în domeniul de difuzie, în cazul unor conversii mari şi concentraţii mici.

Kirchner, K., Kastenhuber, H., Koch, H. şi Kral, H., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 1, ian. 1973, p. 30—36.

Cercetarea activităţii catalitice a compuşilor Ni—Al trataţi cu hidroxizi alcalini. Natura substanţei hidrogenate şi a dizolvantului au influenţă mare asupra caracterului dependenţei dintre compoziţia iniţială a aliajului de Ni—Al ($NiAl_3$, Ni_2Al_3) şi activitatea catalizatorului scheletic de nichel.
Sînt prezentate: curbele cinetice şi potenţiometrice de hidrogenarea unor compuşi nesaturaţi (maleat de potasiu, *o*-nitrofenoxid de sodiu, oxid de mesitil, nitrobenzen, benzaldehidă, 1-heptenă, α-naftochinonă, acetonă etc.); influenţa compoziţiei şi gradului de echilibru între compuşii metalici asupra activităţii specifice a catalizatorului; influenţa timpului de atac cu hidroxid de alcaliu şi a temperaturii asupra activităţii specifice a catalizatorului în cazul hidrogenării maleatului de potasiu.
La hidrogenarea compuşilor nesaturaţi studiaţi, avînd diferite tipuri de duble legături, în dizolvanţi (etanol, soluţie 0,1 N de KOH, apă, dioxan), catalizatorul scheletic obţinut din $NiAl_3$ s-a dovedit a fi mult mai activ ca cel obţinut din Ni_2Al_3. Activitatea specifică a primului depinde relativ puţin de echilibrul, durata şi temperatura de atac cu hidroxid a aliajului iniţial, în timp ce în cazul celui de al doilea, variază în limite destul de largi.

Almaşev, B. K., Fasman, A. B. şi Recikin, V. N., J. Prikl. Him., **45**, nr. 12, dec. 1972, p. 2 615—2 619.

Influenţa atmosferei gazoase asupra structurii şi comportării la topire a componentelor active ale catalizatorilor pe bază de vanadiu pentru oxidarea SO_2. S-a preparat, prin topirea pentoxidului de vanadiu cu sulfat de potasiu, la 470°C, un sulfovanadat de potasiu cu 34,2% V_2O_5, 35,5% K_2O, 30,2% SO_3, 1,3% V_2O_4, corespunzînd raporturilor molare V_2O_5: K_2O: SO_3 = 1,0: 2,02: 2,02. Pe acest model s-a verificat influenţa diferitelor atmosfere gazoase la 54°C (SO_3, SO_2, O_2, N_{42}, şi SO_2—O_2—N_2 cu 6—14% SO_2 şi 3—14% O_2).
Pe lîngă compusul cunoscut $V_2O_5 \cdot 2\ K_2S_2O_7$ par să se formeze şi compuşi cu conţinut variabil de SO_3. Roengenografic şi prin spectroscopie în infraroşu s-a pus în evidenţă o nouă fază cristalină, conţinînd vanadiu (IV) redus. Sub influenţa oxigenului, sulfovanadatul de potasiu sulfatat trece, prin formarea unei sfere de coordinare de oxigen în jurul centrului de vanadiu (V), în stare amorfă, sticloasă. Temperatura de solidificare a sulfovanadatului depinde de reducerea vanadiului (V) şi variază între aprox. 470°C pentru V_2O_5 (redus)/V_2O_5 (total) = 0,5 şi 540°C pentru V_2O_5 (redus)/V_2O_5 (total) = 0,8.

Wolf, F., Krüger, W. şi Fürtig, H., Chem. Techn. (Berlin) **24**, nr. 12, dec. 1972, p. 753—757.

Utilizarea schimbătorilor de ioni drept catalizatori în reacţiile de esterificare şi transesterificare. În decursul ultimilor ani s-a extins considerabil utilizarea drept catalizatori a schimbătorilor de ioni, datorită avantajelor importante prezentate de această tehnologie, şi anume: posibilitatea unei separări uşoare a catalizatorului din masa de reacţie, posibilitatea regenerării şi a reutilizării catalizatorului, eliminarea, practic totală, a apelor reziduale acide, reducerea considerabilă a numărului reacţiilor secundare, absenţa oricărei activităţi corosive, posibilitatea realizării proceselor în mod continuu. Se prezintă principalele caracteristici ale schimbătorilor de ioni utilizaţi drept catalizatori în reacţiile de esterificare şi transesterificare şi o enumerare a reacţiilor catalitice cu schimbători de ioni.

Malinowski, M. şi Tokarzewska, M., Przem. Chem., **51**, nr. 12 dec. 1972, p. 771—775.

Comportarea unor specii de oxigen pe suprafaţa unui catalizator de oxid de nichel. Studiile efectuate pînă în prezent asupra oxidării oxidului de carbon pe un catalizator de oxid de nichel au condus la concluzii diferite de la autor la autor în ceea ce priveşte expresiile de viteză şi a mecanismului reacţiei.
În lucrare, pentru cercetarea comportării oxigenului de la suprafaţă, în condiţiile de lucru, s-a urmărit oxidarea catalitică a oxidului de carbon folosindu-se ^{18}O drept trasor. S-au folosit trei catalizatori de oxid de nichel, preparaţi în condiţii diferite (la 350, 600 şi 850°C), ale căror activităţi au fost comparate. S-au constatat, în cazul catalizatorului NiO—I, două specii de oxigen, una slab şi cealaltă puternic legată de suprafaţă; peste 120°C, ambele specii sînt reactive, avînd distribuţia energiei de legare aproape egală. În cazul catalizatorului NiO-II, observaţiile sînt similare, avînd loc peste 170°C, o modificare asemănătoare şi o distribuţie electronică netă. În cazul catalizatorului NiO-III, numai o mică parte (sub 10%) dintr-un singur strat de oxigen de la suprafaţă devine, sub 200°C, activ pentru oxidare; peste 250°C, însă, circa trei straturi de la suprafaţă sînt activate în aceeaşi măsură. Ca urmare, se conclude că mecanismele de reacţie sînt diferite în domeniul de temperaturi sub 200 şi peste 250°C. Pe baza comportării oxigenului de la suprafaţă sînt propuse modele pentru starea la suprafaţă a oxizilor de nichel studiaţi.

Chaudhri, S., Kera, Y. şi Hirota, K., Bul. Chem. Soc. Japan,, **45**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 3 301—3 306.

INGINERIE CHIMICĂ

Uscarea gazelor la puncte de rouă coborîte. Se descrie procedeul Drizo (al firmei Dow Chemical Co) pentru deshidratarea gazelor la puncte de rouă joase, utilizînd glicol regenerat cu toluen. Procedeul poate fi aplicat în instalaţii existente, cu completări minime, permiţînd reducerea conţinutului de apă în glicol sub 1000 p.p.m., cu temperaturi în refierbător sub cea de descompunere a glicolului; acesta poate fi concentrat la 99,9%. Se obţine o coborîre a conţinutului de apă în gaze ducînd la puncte de rouă sub —50°C. În procedeul Drizo se injectează toluen sau alt agent azeotropic potrivit într-un glicol parţial deshidratat pentru a-i reduce conţinutul în apă sub 1000 p.p.m. Apa îndepărtată în toluen este separată şi evacuată. Agentul azeotropic este recirculat în circuit închis, fără probleme de poluare şi de consumuri de utilităţi, cu excepţia căldurii. Condiţiile sînt superioare procedeelor uzuale (regenerarea în vid, striparea cu gaz în condiţii economice excelente.

Pearce, R. L., Protz, J. E. şi Lyon, G. W., Hydroc. Process, **51**, nr. 12, dec. 1972, p. 79—81.

Granularea în pat fluidizat. Granularea umedă a unui amestec de pulberi, de exemplu pentru prepararea tabletelor, cuprinde trei procese fundamentale: amestecarea; umezirea şi granularea; uscarea. Aceste procese pot fi efectuate consecutiv într-un granulator cu pat fluidizat, spre deosebire de granularea convenţională, la care fiecare proces se face în altă aparatură. Din această cauză, granularea în strat fluidizat a dobîndit însemnătate în industria farmaceutică.

În lucrare se arată cum repartiţia după mărime a produsului granulat poate fi realizată la granularea în pat fluidizat, de exemplu la tabletare, cu scopul varierii proprietăţilor de presare, de curgere etc. Ca factori care influenţează repartiţia după mărimea produsului granulat, se discută: mărimea materiei prime, repartiţia după mărime a picăturilor, liantul, durata de uscare.

În final se dau cîteva directive pentru aplicare pe scară mai mare a datelor obţinute pe un granulator cu pat fluidizat mic („Scaleop").

Grupte, A. R., Pharm. Ind., **35**, nr. 1, ian. 1973, p. 17—20.

Metode de măsurare pentru determinarea mărimii picăturilor. Determinarea mărimii picăturilor reprezintă un domeniu de dată recentă al tehnicii măsurătorilor. Cauza importantă este faptul că de abia în ultimii ani, pulverizarea lichidelor a dobîndit mare importanţă în tehnică. Procedeele de determinare a mărimii picăturilor sînt mai anevoioase şi mai puţin exacte decît cele pentru determinarea mărimii granulelor. De obicei, în cazul ploii şi pulverizărilor, se prind picăturile pe un suport adecvat, după care se fac măsurătorile pe cale microscopică. Există, însă, şi unele metode speciale de măsurare. În cazul ceţii se folosesc aparate de măsurare în vederea unei fracţionări după mărimea picăturilor, ca de exemplu, impactorul în cascade, cascadă ficte, ciclonul de măsurare. Cu ajutorul unor măsurători etalon pe picături de mărime cunoscută se determină apoi spectrul picăturilor. Procedeele moderne, optice, fac măsurarea picăturilor fără o prealabilă fracţionare după mărimea acestora. Astfel, la halografia picăturilor, se face o fotografie a norului de picături, după care se efectuează o măsurare şi numerotare a acestora. Există şi aparate optice care înregistrează lumina difuzată pe diferite picături. Se dă descrierea diferitelor procedee.

Bürkholz, A., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 1, ian., 1973, p. 1—7.

COROZIUNE

Cercetarea caracteristicilor peliculelor de protecţie anticorosivă depuse pe aluminiu. S-a cercetat rezistenţa la coroziune a peliculelor din emailuri acrilice depuse pe suprafaţa unor probe de aluminiu, supuse în prealabil unor tratamente speciale (degresare cu solvenţi organici, soluţii alcaline, soluţii acide, fosfatare, tratare cu acid cromic). S-au determinat efectele coroziunii asupra probelor care au fost menţinute timp de 48 ore în soluţii pe bază de clorură de sodiu, cu diferite adaosuri de acid acetic şi apă oxigenată (pH-ul soluţiilor de atac era cuprins între 3 şi 6). Cea mai mare stabilitate la coroziune o prezintă probele tratate în prealabil cu soluţii de acid cromic; cea mai mică, probele fosfatate.

Smieszek, E., Ochrona Korozja, **15**, nr. 12, dec. 1972, p. 341—344.

Utilizarea protecţiei anticorosive din maeriale plastice în construcţia centralelor atomice. Se prezintă problemele legate de coroziunea materialelor radioactive şi a materialelor de construcţie din centralele atomice. În centralele atomice, materialele plastice pot fi utilizate în special pentru protecţia la iradiere a materialelor de construcţie şi pentru ermetizarea încăperilor şi a instalaţiilor. Pe baza datelor din literatură se prezintă stabilitatea la coroziunea radioactivă a unor polimeri, precum şi metodele de desactivare a acoperirilor de protecţie din materiale plastice.

Osiecka, E. şi Pruszynska, Y., Ochrona Korozja, **15**, nr. 12, dec. 1972, p. 337—341.

Fisurarea în urma coroziunii a oţelurilor cu conţinut redus de carbon în soluţii de azotaţi la fierbere. S-au efectuat cercetări de laborator în vederea determinării rezistenţei la fisurare datorită coroziunii a probelor din oţel cu conţinut scăzut de carbon, introduse în soluţii de azotaţi la temperatură de fierbere şi supuse concomitent la o tracţiune cu viteză constantă de $4{,}2 \times 10^{-6}$ cm/s. Viteza maximă de coroziune s-a manifestat în soluţii 4 N de NH_4NO_3, iar vitezele minime, în soluţiile de $Ca(NO_3)_2$ şi $NaNO_3$.

Zabik, W. şi Krukiewicz, W., Ochrona Korozja, **15**, nr. 12, dec. 1972, p. 327—332.

CHIMIE ANORGANICĂ

Hidroxoazotatul de magneziu. Cercetarea roentgenografică a procesului de descompunere termică a azotatului de magneziu hexahidrat, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, a dus la identificarea unui nou compus — hidroxoazotatul de magneziu, $Mg_3(OH)_4(NO_3)_2$, care se formează prin calcinarea azotatului de magneziu la 300°C. Compusul identificat se descompune la temperaturi mai mari de 300°C, pierzînd întîi H_2O, iar apoi NO_2. Descompunerea se încheie la 450°C, pierderea la calcinare fiind de 49,7—51,7%.

Kudrenko, I. A. şi Dorohov, I. G., J. Neorg. Him., **18**, nr. 1, ian. 1973, p. 35—37.

Deshidratarea termică a $FeCl_2 \cdot 6H_2O$. Folosind analiza termo-diferenţială s-a cercetat procesul de deshidratare termică a $FeCl_2 \cdot 6H_2O$, în intervalul presiunilor cuprinse între 755 şi 4 torr Hg. S-a stabilit că procesul se desfăşoară după schema:

$$FeCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow FeCl_2 \cdot 4H_2O \rightarrow FeCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow FeCl_2 \cdot H_2O \rightarrow \rightarrow FeCl_2,$$

cu hidroliză în două etape. La presiuni cuprinse între 755 şi 200 torr Hg, procesul decurge în mod similar pentru orice presiune. La presiuni mai scăzute, deshidratarea este însoţită de disociere. Au fost determinate efectele termice şi s-au trasat diagramele care descriu procesul de deshidratare a $FeCl_2 \cdot 6H_2O$.

Pribîlov, K. P., Kleşnina, S. I. şi Manapov, R. A., J. Neorg. Him. **18**, nr. 1, ian. 1973, p. 16—19.

Studiul formării complecşilor nichelului cu unii dimercaptoalcansulfoacizi. S-a cercetat formarea complecşilor ionilor de nichel(II) cu patru dimercaptoalcansulfonaţi de sodiu. S-a stabilit că în mediu slab acid se formează complecşi de nichel de culoare brună, la un raport molar între nichel şi reactiv de 2:3, iar în mediu acid — complecşi de culoare verde, la un raport molar de 1:2. Au fost determinate valorile constantelor de disociere a compuşilor obţinuţi, în vederea utilizării reacţiilor cercetate în chimia analitică. S-a stabilit că dimercaptoalcansulfonaţii cercetaţi prezintă, faţă de nichel, o selectivitate mai mare decît complexonii uzuali.

Pilipenko, A. T., Riabuşko, O. P., Emcenko, N. L., Krivohijina, L. A. şi Ciuhuo, L. D., Ucr. Him. J., 38, nr. 12, dec. 1972, p. 1269—1273

SUBSTANŢE PURE • SEMICONDUCTOARE

Studiul roentgenografic al aliajelor din sistemul GeTe—PbTe. Telururile elementelor din grupa a IV-a secundară a sistemului periodic prezintă un deosebit interes practic, datorită posibilităţii de utilizare a acestora ca materiale termoelectrice. Studiul aliajelor din sistemul

GeTe—PbTe a arătat că la temperaturi apropiate de cea ambiantă, ambele componente ale sistemului prezintă o solubilitate reciprocă redusă, solubilitatea crescînd treptat cu creşterea temperaturii. La temperaturi de peste 630°C, aliajele devin omogene. Structura omogenă a aliajelor cercetate se poate menţine şi la temperatură ambiantă prin recoacerea şi călirea probelor.

Bigvava, A. D., Kunciulia, E. D., Moiseenko, S. S., Sabo, E. P. şi Svanghiradze, R. R., Neorg. Materiale, 8, nr. 12, dec. 1972, p. 2089—2092.

Influenţa defectelor structurale din cristalele de SiC asupra interacţiunii acestora cu topitura de Na_2O_2. Carbura de siliciu, SiC, are în prezent numeroase utilizări în tehnica materialelor semiconductoare şi, din acest motiv, prezintă un deosebit interes stabilirea influenţei exercitate de defectele de structură ale carburii de siliciu tehnice asupra caracteristicilor fizice şi chimice ale materialului. S-a cercetat comportarea cristalelor de SiC în Na_2O_2 topit la temperaturi cuprinse între 400 şi 600°C. S-a stabilit că topitura atacă cristalele predominant pe locurile de apariţie la suprafaţă a dislocaţiilor. La temperaturi sub 500°C, reacţia între SiC şi Na_2O_2 este condiţionată de procesul de difuzie a oxigenului prin pelicula de SiO_2 formată la suprafaţa cristalelor, iar la temperaturi mai mari de 500°C, viteza de reacţie este condiţionată de difuzia oxigenului prin topitură.

Gropianov, V. M. şi Kuznețova, V. L., Neorg. Materiali, 8, nr. 12, dec. 1972, p. 2 130—2 133.

Cercetarea unui nou cristal pentru lasere — $KY(WO_4)_2$—Nd^{3+}. A fost sintetizat un nou material cristalin pentru lasere, format din cristale de wolframat de ytriu-potasiu $KY(WO_4)_2$, în care s-au introdus ioni de neodim într-o concentraţie de 0,3 pînă la 10% atomice Nd^{3+}. Wolframatul mixt de ytriu-potasiu cristalizează sub formă de octaedri; are o greutate specifică de 6,53—6,61 g/cm³; se topeşte congruent la 1050°C; zona de transparenţă optică a cristalului este cuprinsă între 0,35 şi 5 microni. Activarea optică a cristalelor se realizează prin adaosul de neodim. Au fost determinate caracteristicile spectrale şi de emisie ale noului material, indicat pentru construcţia unor tipuri de lasere.

Kaminskim, A. A., Klevțov, P. V., Li, L. şi Pavliuk, A. A., Neorg. Materiali, 8, nr. 12, dec. 1972, p. 2153—2 163.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza eterului clormetilhexilic. Eterii clormetilhexilici s-au obţinut la temperaturi cuprinse între 5 şi 30°C, prin reacţia dintre formaldehidă şi alcool hexilic, luate în raport molar 1,2:1, cu un randament de reacţie de 97—98%. Drept produs intermediar al reacţiei se formează acetalul. Deplasarea echilibrului de reacţie în sensul formării eterului clorometilhexilic se poate realiza prin scăderea temperaturii de lucru sau prin utilizarea unui exces de formaldehidă. Procesul se realizează în mod optim în reactoare cu funcţionare continuă.

Broniarz, J., Szymanowski, J. şi Pernak, J., Przem. Chem., 51, nr. 12, dec. 1972, p. 793—795.

Izomerizarea oxidului de propenă pe catalizatori zeolitici. Activităţile şi selectivităţile în cazul reacţiilor catalizate de un acid solid sînt determinate cu ajutorul proprietăţilor acide ale catalizatorului.
În lucrare au fost studiate selectivitatea şi activitatea izomerizării oxidului de propenă pe un catalizator zeolitic, la 100°C. S-a constatat că, cu cît proprietăţile acide ale catalizatorului sînt mai intense, cu atît raportul între acetonă şi propionaldehidă este mai mare. S-a considerat că produsele intermediare ale reacţiei sînt oxidul de propenă protonat şi oxidul de propenă pe centre de acid Lewis. Distribuţia electronilor la produsele intermediare poate fi determinată prin tăria proprietăţilor acide ale catalizatorului şi, ca urmare, selectivitatea şi activitatea pot fi controlate după această tărie. De asemenea, s-a constatat că, în cazul unor catalizatori zeolitici (HY, PyHY şi Silex) activitatea şi selectivitatea sînt legate de tăria interacţiunii între oxidul de propenă şi grupa hidroxil de la suprafaţă. Această interacţiune este măsurată în termeni de ΔY_{OH}, care este diferenţa între numărul de unde a grupei hidroxil perturbată şi acel al grupei hidroxil neperturbate.

Smanaka, T., Okamoto, Y. şi Teranishi, S., Bull. Chem. Japan, 45, nr. 11, noiemb. 1972, p. 3 251—3 254.

Reducerea selectivă a 4-brombenzonitrilului. 4-Brombenzonitrilul constituie materia primă pentru sinteza 4-brombenzilaminei care, la rîndul ei, constituie materia primă pentru obţinerea unui bacteriostatic deosebit de activ, 4-brombenzilizotiocianatul. S-a cercetat experimental procesul de reducere a 4-brombenzonitrilului cu hidrogen în stare născîndă, generat prin tratarea zincului (supus în prealabil la o tratare specială) cu acid clorhidric. Spre deosebire de procedeul bazat pe reducere catalitică, metoda elaborată de autori permite obţinerea unor randamente de reducere foarte ridicate, de 99—100%. S-au stabilit condiţiile optime de lucru şi s-a studiat cinetica procesului.

Kalamar, J. şi Mravec, D., Chem. Prüm., 22 (47), nr. 12, dec. 1972, p. 618—621.

MEDICAMENTE

Anilide substituite ale acidului 1-(*p*-clorbenzoil)-5-metoxi-2-metil-indol-3-acetic. Acidul 1-(*p*-clorbenzoil)-5-metoxi-2-metil-indol-3-acetic (iodometacin) este un agent antiinflamatoriu, analgezic şi antipiretic. Au fost sintetizaţi diferiţi derivaţi ai acestui compus cărora li s-au stabilit proprietăţile farmacologice.
În lucrare se prezintă sinteza unor anilide substituite ale acidului -1-(*p*-clorbenzoil)-5-metoxi-2-metil-indol-3-acetic prin condensarea iodometacinei cu diferite anilide substituite.
Sînt indicate datele analitice şi activitatea farmacologică ale acestor noi compuşi.

Linari, G. şi Spanò, R., Arzneim.-Forsch. (Drug Res.), 23, nr. 1, ian. 1973, p. 89—91.

Transformările succesive ale compuşilor titanului în sistemul catalitic. $Cp_2TiCl_2 + AlR_2Cl + RCl$, Polimerizarea etilenei în sistemul catalitic $Cp_2TiCl_2 + AlEt_2Cl$, în mediu de clor alcani are un caracter staţionar.
S-au urmărit transformările succesive ale derivaţilor de titan în sistemele $Cp_2TiCl_2 + AlR_2Cl + RCl$, şi s-a apreciat viteza acestor reacţii.
Transformările derivaţilor de titan duc la formarea a patru complecşi, după următoarea schemă:

$$(A)\quad Cp_2TiRCl \cdot AlRCl_2 \xrightarrow[AlR_2Cl]{K_2}$$

$$(B)\quad Cp_2TiCl_2 \cdot AlRCl \xrightarrow[CH_2Cl_2]{K_2}$$

$$(C)\quad CpTiCl_3 \cdot AlRCl_2 \longrightarrow$$

$$(D)\quad CpTiCl_2 \cdot 2AlRCl_2$$

Se prezintă: modificarea intensităţii semnalului rpe în timp, în reacţia complexului B cu CH_2Cl_2; cinetica transformărilor succesive ale complecşilor A — D în mediu de dicloretan, la 20°C, dependenţa vitezei iniţiale de polimerizare a etilenei în sistemul $CpTiCl_3 + AlR_2Cl + AlRCl_2$ în dicloretan de raportul $AlR_2Cl/AlRCl_2$ [$CpTiCl_3$].
Derivaţii monociclopentadienici ai derivaţilor titanului sînt activi la polimerizarea etilenei în cazul în care se adaugă la sistemul $CpTiCl_3 + AlR_2Cl$ cu acid aprotic mai tare, $AlRCl_2$, În clorura de etil nu se produce regenerarea centrilor activi pe seama oxidării complexului inactiv al titanului trivalent $Cp_2TiCl_2 \cdot AlEtCl$, de către moleculele dizolvantului.

Grigorian, E. A., Semenova, N. M. şi Diacikovskii, F. S., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 12, dec. 1972, p. 2 719—2 722.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Cercetări asupra obţinerii unor fungicide din familia derivaţilor acidului tiohidroxamic şi a substanţelor înrudite cu acesta. Pe baza reacţiei dintre N-oxizii de aril şi diarilacetonitrili cu diferiţii compuşi mercaptanici, au fost sintetizaţi o serie de compuşi de tipul S-2-hidroxietil- şi S-arilesterilor tiohidroxiiminoacizilor. Nitrilii iniţiali ai N-oxizilor s-au obţinut, în prealabil, în mediul de reacţie, prin acţiunea trietilaminei în exces asupra clorurilor hidro-

xiiminelor corespunzătoare. S-a testat in vitro activitatea de fungicide a tuturor substanţelor sintetizate. S-a stabilit că o activitate ridicată o prezintă în special derivaţii acidului 5-nitro-2-furiltiohidroxiiminic asupra ciupercilor *Fusarium culmarum*, *Alternaria tenuis* şi *Rhizoctonia solani*.

Plenkiewicz, J. şi Eckstein, Z., Przem. Chem., **51**, nr. 12, dec. 1972, p. 785–789.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Influenţa adausurilor de sulfaţi şi fosfaţi ai metalelor alcaline în dizolvant asupra activităţii şi stabilităţii nichelului scheletic în reacţia de hidrogenare a *m*-nitrobenzensulfonatului de sodiu. Introducerea grupei sulfonice în nucleul nitroderivatului aromatic măreşte agresivitatea substanţei asupra catalizatorului de nichel scheletic, avînd loc distrugerea sulfurii şi dezactivarea rapidă a catalizatorului. S-a verificat posibilitatea creşterii activităţii şi stabilităţii nichelului scheletic prin promotarea acestuia cu paladiu, precum şi prin introducerea în dizolvant de săruri de sodiu (Na_2SO_4 şi NaH_2PO_4, ca soluţie 0,1 N).
S-au studiat: vitezele de reducere şi potenţialele atît ale catalizatorului nepromotat, cît şi a celor modificaţi; influenţa cantităţii de Pd depus (0,001—0,01 g) şi a concentraţiei NaH_2PO_4 în soluţia apoasă asupra vitezei de reducere a *m*-nitrobenzensulfonatului de sodiu pe 0,5 g Ni scheletic, la 25°C.
Rezultatele obţinute au confirmat posibilitatea creşterii activităţii şi stabilităţii catalizatorului, cel mai eficace dovedindu-se folosirea ca adaos în dizolvant a fosfatului de sodiu monosubstituit.

Smonina, V. P. şi Ibraşeva, R. H., J. Prikl. Him., **45**, nr. 12, dec. 1972, p. 2 690–2 695.

PETROCHIMIE

Un nou cauciuc TPR din fracţia C_5. Firma Bayer din RFG a elaborat un procedeu pentru un nou tip de cauciuc sintetic (*'rans*-1,5-polipentamer, TPR), obţinut prin polimerizarea în soluţie a ciclopentenei, cu structură *trans* şi cu proprietăţi mecanoelastice remarcabile.
Monomerul folosit este ciclopentena. Din fracţia C_5 de la cracările pentru etilenă se obţine o benzină uşoară, în care se găsesc izopren şi un amestec de ciclopentadienă — diciclopentadienă, în proporţie de 3—6% faţă de etilenă. Din această benzină se obţine amestecul ciclopentadienă diciclopentadienă prin fracţionare urmată de dimerizarea ciclopentadienei prin stocare la temperatură ridicată şi redistilarea dimerului. Dimerul este monomerizat prin aplicarea pe timp scurt a temperaturilor înalte, în prezenţă de diluanţi (apă, azot hidrogen) sau prin cracare în fază lichidă, variantă adoptată şi de Bayer, întrucît codimerii ciclopentadienei cu alte diolefine sînt dizolvanţi pentru răşinile formate.
Ciclopentadiena este hidrogenată catalitic, în fază de vapori sau lichidă. Monomerul este purificat — fază extrem de importantă — prin extracţie cu N-metilpirolidonă, distilare etc.

Graulich, W., Theisen, D. şi Swodebk, W., Hydroc. Process. **51**, nr. 12, dec. 1972, p. 71–76.

LACURI ŞI VOPSELE

Mica de fier ca pigment de protecţie contra coroziunii. Mica de fier este un pigment de protecţie contra coroziunii inert, care poate fi utilizat pentru straturi protectoare, fie ca atare, fie împreună cu alţi pigmenţi, ca de exemplu oxidul de zinc. În lucrare sînt prezentate proprietăţile ca pigment ale micei de fier şi posibilităţile de utilizare în diverse domenii, ca pigment de protecţie contra coroziunii. În continuare sînt descrise proprietăţile a doi pigmenţi — mica de fier şi oxidul de zinc — în vopsele cu ulei sau cu răşini alchidalice.

van Oesteren, K., A., Farbe Lack, **79**, nr. 1, ian. 1973, p. 45–48.

Pigmenţi incolori pentru protecţia contra coroziunii. În domeniul protecţiei metalelor prin acoperiri de lacuri şi pulberi, pigmenţii incolori, adică neutri ca nuanţă, folosiţi pentru protecţia contra coroziunii, dobîndesc o importanţă crescîndă, în special sistemele formate dintr-un singur strat. Molibdaţii de zinc sau de calciu, substanţe greu solubile, care sînt pigmenţii „albi", incolori, prezintă faţă de fosfatul de zinc — un pigment uzual — avantajul că manifestă o activitate ridicată în faza iniţială. În lucrare sînt prezentate cercetările electrochimice efectuate în vederea constatării dependenţei faţă de conţinutul în electroliţi străini (cloruri şi sulfaţi) şi de valoarea pH-ului. S-a tras concluzia că molibdaţii şi wolframaţii se manifestă, în ceea ce priveşte influenţa electroliţilor străini, mult mai pozitivi decît cromaţii. Stabilitatea straturilor protectoare formate anodic arată paralelism faţă de straturile de acoperire din fosfaţi. Formarea şi stabilitatea unor straturi protectoare, de exemplu din wolframat sau molibdat de fier, insolubile, în prezenţa unor stimulatori de coroziune şi în domeniul de pH > 7 au însemnătate practică esenţială, în comparaţie cu straturile similare din cromaţi. Protecţia contra coroziunii prin straturi de pigmenţi de molibdaţi sau wolframaţi prezintă şi avantaje, mai ales atunci cînd există o bază cu stimulatori de coroziune, cum o prezintă, de exemplu, mediul industrial.

Ruf, J., Farbe Lack, **79**, nr. 1, ian. 1973, p. 22–27.

Influenţa diferiţilor dizolvanţi asupra proprietăţilor unor lacuri care se întăresc în mediul acid. Sînt prezentate observaţii cu privire la modul de acţiune a unui sistem de dizolvanţi şi la proprietăţile unui lac tipic, format din două componente, care se întăreşte în mediul acid şi se discută reactivitatea lacului pe bază de măsurători de aciditate. Drept asemenea lac s-a ales lacul avînd drept componente alchid/uree-formaldehidă. Asupra lui s-au cercetat influenţa asupra duratei de gelificare a tipului şi conţinutului de alcool din sistemul de dizolvanţi, influenţa conţinutului de corpuri străine, a conţinutului de catalizator, a diferiţilor acizi (HCl anhidru, H_2SO_4 concentrat, acid *p*-toluensulfonic), a apei etc.

Breiting-Wolfsholz, S., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **99**, nr. 2, ian. 1973, p. 43–47.

Cercetări roentgenografice asupra procesului de formare a ultramarinului. S-au efectuat o serie de cercetări roentgenografice în vederea elucidării mecanismului de formare a pigmentului albastru ultramarin, cu structura cristalină de tipul sodalitului şi cu formula generală $Na_3Al_6Si_6O_{24}S_4$. S-a stabilit că procesul de formare a pigmentului are loc în trei etape distincte, fiecare din acestea fiind caracterizată prin apariţia unor compuşi caracteristici, precum şi prin prezenţa unui compus intermediar de tipul nefelinei, ($Na(AlSiO_4)$). Cele trei etape ale procesului au loc în următoarele domenii de temperatură: prima — între 25 şi 700°C, a doua între 700 şi 830°C; a treia — între 830—700—550°C.

Stelmaszczyk, A., Przem. Chem., **51**, nr. 12, dec. 1972, p. 812–813.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza cantitativă, prin spectrometrie de masă, a sistemelor binare formate din compuşi organici. Datorită folosirii sistemului de introducere directă a substanţei în cursa de ioni, metoda spectrometriei de masă se utilizează pe scară tot mai largă la determinarea structurii diferitelor substanţe organice naturale. Totuşi, problema determinării cantitative prin această metodă a rămas multă vreme nerezolvată.
În lucrare se discută posibilităţile analitice ale metodei propuse; influenţa temperaturii de fierbere a amestecului asupra mersului determinării, determinarea gradienţilor şi analiza cantitativă a amestecului.
Cercetările s-au efectuat pe un spectrometru de masă Mi-1305. S-a stabilit că raportul intensităţilor vîrfurilor caracteristice ale componentelor din amestec nu poate fi folosit întotdeauna ca o caracteristică cantitativă în analiză.
După exemplul unui amestec de compuşi organici, avînd puncte de fierbere apropiate (metiltiohidantoina glicerinei şi a alaninei), cît şi puncte care diferă mult (hidrocortison şi prednisolon), se arată posibilitatea analizei cantitative prin spectrometrie de masă.

Ziakun, A. M., Adanin, V. M. şi Saltîmakov, V. A., Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Him., nr. 12, dec. 1972, p. 2 693–2 697.

Metodă rapidă pentru dozarea hidrocarburilor în alcooli grași. Se prezintă o metodă rapidă pentru dozarea hidrocarburilor prezente în alcooli grași folosiți la obținerea detergenților. Amestecul de alcooli este tratat cu iodură de metilmagneziu în eter, iar alcoxihalogenura de magneziu rezultată este transformată în acid carboxidic prin barbotare de bioxid de carbon. Hidrocarburile sînt extrase cu eter de petrol și dozate prin cromatografie de gaz, în prezență de un standard intern. Analiza se face cu un aparat Willy Grede, tip GCHF 18,3, cu coloană de oțel X 10 CrNiTi 18,9 de 6 m, pe Chromosorb W impregnat cu 15/Apiezon L, cu argon, la 210°C.
Metoda a fost verificată pe amestecuri sintetice (cu alcooli n-C_{12} — n-C_{20}) și pe produse tehnice diverse.
Este eliminat pericolul dozării alcoolilor inferiori ca hidrocarburi; abaterea medie este de $\pm 10\%$, în general în direcția negativă. Durata unei analize este de 3—4 ore.

Vasilescu, V. și Bergholz, V., Chem. Tech. (Berlin), **24**, nr. 12, dec. 1972, p. 760—761.

Analiza sistemului Nd—Ni—Si prin metoda polarografiei diferențiale. Se prezintă date experimentale privitor la procesul de reducere polarografică a neodimului pe electrodul cu picătură de mercur, în soluții apoase și de alcool, la valori ale pH-ului cuprinse între 2 și 6. S-a pus la punct o metodă calitativă pentru determinarea polarografică a neodimului în prezența nichelului și o metodă cantitativă pentru dozarea neodimului în aliajul Nd—Ni—Si.

Komlev, A. I. și Levițkaia, G. D., Ucr. Him. J., **38**, nr. 12, dec. 1972, p. 1 274—1 276.

Titrarea potențiometrică a fierului (III) cu sulfat de hidrazină la temperatura camerei. Este prezentată în mod detaliat o nouă metodă de determinare a fierului (III). Ea constă într-o titrare potențiometrică cu sulfat de hidrazină, la temperatura camerei. Cantități mici de tetroxid de osmiu catalizează reacția în mediu slab acid (pH: 2,0—3,0). În condițiile indicate, patru moli de fier (III) sînt reduși de un mol de hidrazină oxidată.
Sînt indicați ionii care interferează reacția și cauzele interferențelor.
Ca aplicație a acestei metode noi este descrisă determinarea fierului (III) în aliaje. Rezultatele obținute sînt în bună concordanță cu cele obținute prin aplicarea unor metode standard.

Gopală, Rao, G., Krishia Rao, P. V. și Bala Bhaskara Rao, G., Bul. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 11, noiemb. 1972, p. 3 434—3 437

Determinarea mineralizării totale a apelor naturale și a extractului apos al solului cu ajutorul cationitului KY-2 standardizat. Schimbul ionic total la utilizarea cationitului standard KY-2, forma H, scade treptat, cu creșterea concentrației amestecului sintetic de săruri la un raport constant între cationii din amestec. Capacitatea schimbului cationic scade linear pe măsura creșterii conținutului de ioni de Na^+ din compoziția amestecului.
Curbele de calibrare întocmite permit să se efectueze corecții asupra preciziei determinării conținutului total de săruri din apă sau din extractul apos din sol:

a) cînd conținutul în săruri nu depășește 100 mval/l, iar raportul cantitativ al cationilor din apă (conținutul ionilor de Na^+ din totalul cationilor reprezintă 10—80 mval %) rămîne neschimbat, avînd loc doar modificarea concentrației totale a sărurilor în soluție.

b) cînd conținutul în săruri este de 6—100 mval/l, avînd loc doar modificarea raportului cantitativ al cationilor.

Karahanov, U. K., J. Prikl. Him., **45**, nr. 12, dec. 1972, p. 2 643—2 647.

POLUARE

Determinarea conținutului de praf în fluxuri de gaze. Controlul eficacității separării și eliminării prafului în atmosferă necesită determinarea conținutului de corpuri solide în fluxuri de gaze. În acest scop s-au introdus diferite procedee, care constau, în esență, în absorbția și analizarea unui curent parțial de gaze. Pentru a obține rezultate satisfăcătoare, este necesar ca, pe lîngă efectuarea corectă a sondei de măsurare și alegerea unor lacuri adecvate, absorbția curentului parțial de gaze să fie făcută cu viteză constantă, întrucît altfel se ivesc erori de măsurători, erori care cresc cu viteza în canal și mărimea particulelor. Asemenea erori pot fi determinate teoretic și experimental. Se face o comparație între erorile de măsurare calculate și cele măsurate și se arată influența vitezei de absorbție asupra repartiției particulelor.

Bohnet, M., Chem. Ing. Tech., **45**, ian. 1973, p. 18—24.

Procedee continue de măsurare pentru gaze reziduale. Măsurarea poluanților atmosferei eliminați de diferite instalații prezintă importanță pentru obținerea unei baze în vederea stabilirii unor bilanțuri de materiale, controlării eficacității unor instalații de purificare și determinării poluării atmosferice. Scopul ei poate fi și stabilirea unor corelații între poluarea aerului și diferiți parametri de producție în vederea creării condițiilor optime pentru o poluare minimă a mediului înconjurător. Metodele uzuale, manuale, de măsurarea gazelor reziduale nu dau informații suficiente asupra variației în timp a cantității și compoziției gazelor reziduale emanate, ceea ce a condus la stabilirea de metode de măsurare cu înregistrare continuă. Astfel, pentru măsurarea gazelor reziduale de coș, se pun condiții cu privire la locul de unde se ia proba, pentru ca rezultatele obținute să fie concludente. De asemenea, la alegerea metodei de analiză trebuie să se țină seama de condițiile locale, concentrațiile, natura și compoziția impurităților, situația fluxului în coș etc. La alegerea principiului de măsurare și a instrumentelor trebuie avute în vedere: mărimea domeniilor de măsurare, sensibilitatea și selectivitatea metodelor, exactitatea rezultatului analizelor (erori sistematice) sau precizia (erori întîmplătoare), indicarea rezultatelor analizei (valori momentane), valori acumulate, valori medii, în ce măsură funcționarea instrumentului corespunde în condițiile de măsurare, în practică, sub influența coroziunii, vibrațiilor, modificărilor de temperatură, umidității etc., apoi etalonarea și economicitatea. Ca exemplificări, sînt arătate cele mai adecvate metode instrumentale pentru măsurarea unor impurități (oxizi de sulf, sulfuri, hidrogen sulfurat, oxizi de azot, hidrocarburi, oxid de carbon, particule) din gazele de coș. În final, se face o comparație între rezultatele analizelor obținute cu ajutorul unor instrumente și cele obținute cu metode manuale.

Kallingmo, O. H., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 1, ian. 1973, p. 36—41.

Cuvete de absorbție pentru determinări fotometrice de rutină a impurităților gazoase din aer. Pentru determinarea colorimetrică de rutină a impurităților gazoase din aer, în special a SO_2, se descrie un vas de absorbție folosit la luarea probei de aer, care, fără transvazarea lichidului, poate fi folosit drept tub colorimetric.
Se folosește dispozitivul ER pentru măsurarea extincției al colorimetrului spectral Spekol (Carl Zeiss Jena) cu următoarele modificări: orificiul plăcii superioare se lărgește la 20 mm, iar vasele de absorbție lucrează la toleranțe minime (diametru exterior $19{,}5 \pm 0{,}2$ mm, perete 1 mm).
Se prezintă date experimentale, din care rezultă o precizie suficientă (coeficient de variație 2 . . . 3%) pentru analize de rutină.

Hermann, G., Chem. Tech. (Berlin), **24**, nr. 12, dec. 1972, p. 757—760.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere; telefon: 495925, Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 137/7369/1972

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

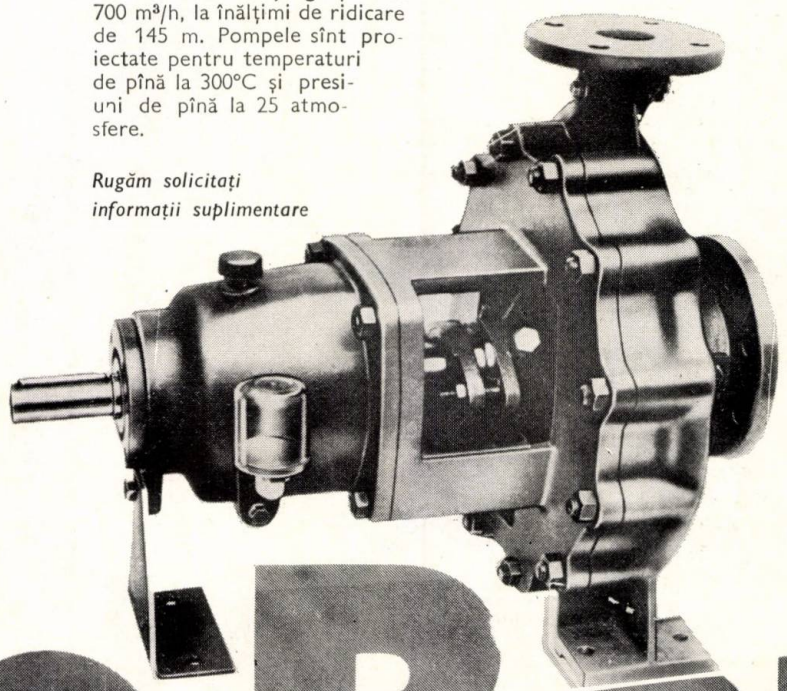
Index 4 4304

Destinate piețelor cu
SISTEM METRIC !

Pompe La Bour Eurochem conform DIN 24256

Prin noua serie de pompe Eurochem, British La Bour vine în întîmpinarea cererii din ce în ce mai mari a uzinelor chimice europene.
Pompa Eurochem este o pompă de aspirație cu o singură treaptă, realizată integral în sistem metric, care poate fi livrată atît cu rotor deschis, cît și cu rotor închis. Soluția constructivă, adoptată pentru carcasa spirală, permite înlocuirea tuturor organelor de lucru, fără a deranja legăturile la conducte. Caracteristica primordială a pompelor Eurochem este rezistența lor deosebită la agenții chimici, oferindu-se o gamă extinsă de materiale de construcție. Gama de debite ajunge pînă la 700 m³/h, la înălțimi de ridicare de 145 m. Pompele sînt proiectate pentru temperaturi de pînă la 300°C și presiuni de pînă la 25 atmosfere.

Rugăm solicitați informații suplimentare

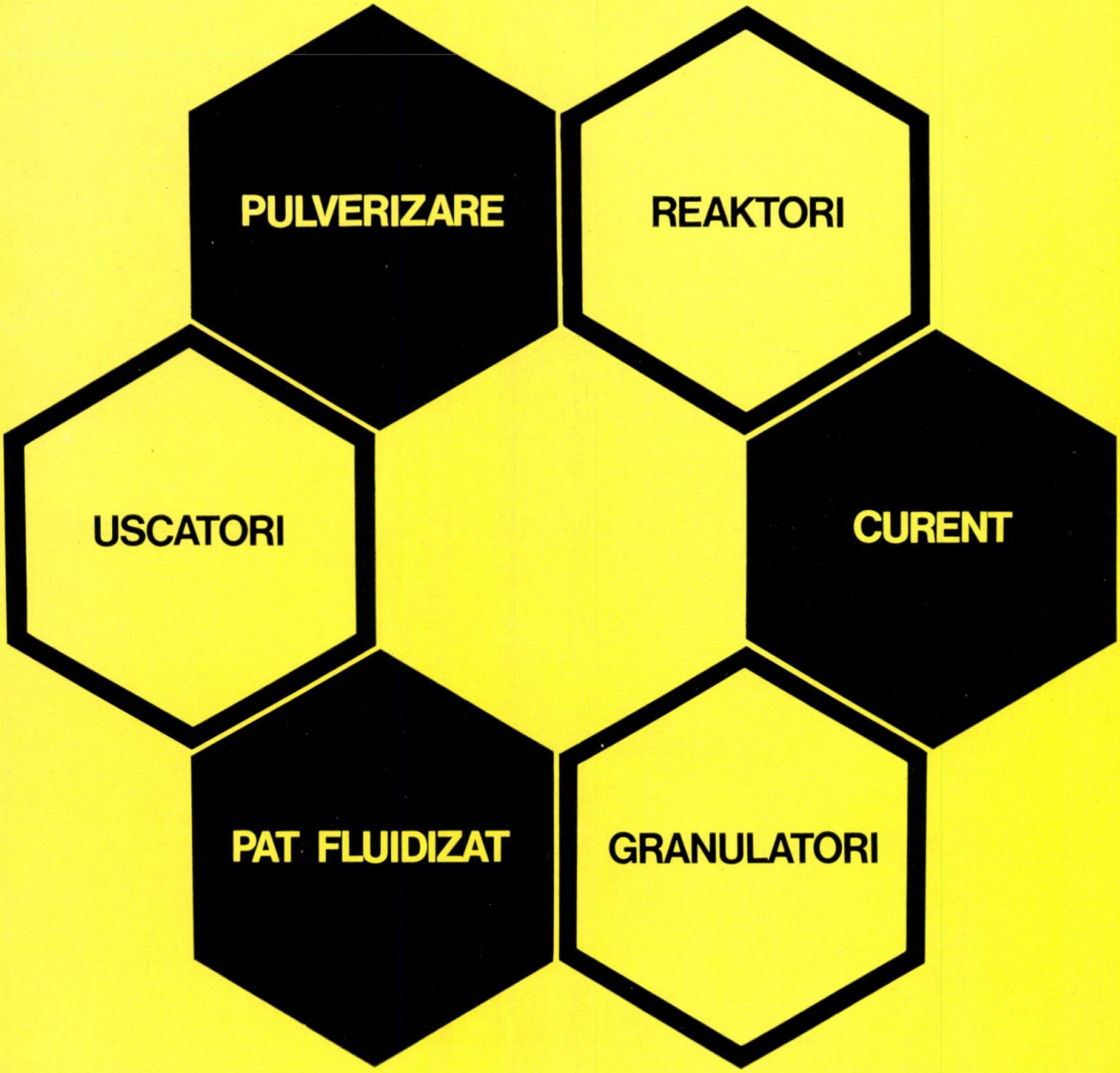


La Bour PUMPS

British LaBour Pump Company Limited Denington Estate, Wellingborough, Northants, NN8 2QL England.
Tel: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Cables: LaBOUPUMP WBORO

P4240

PUBLICOM

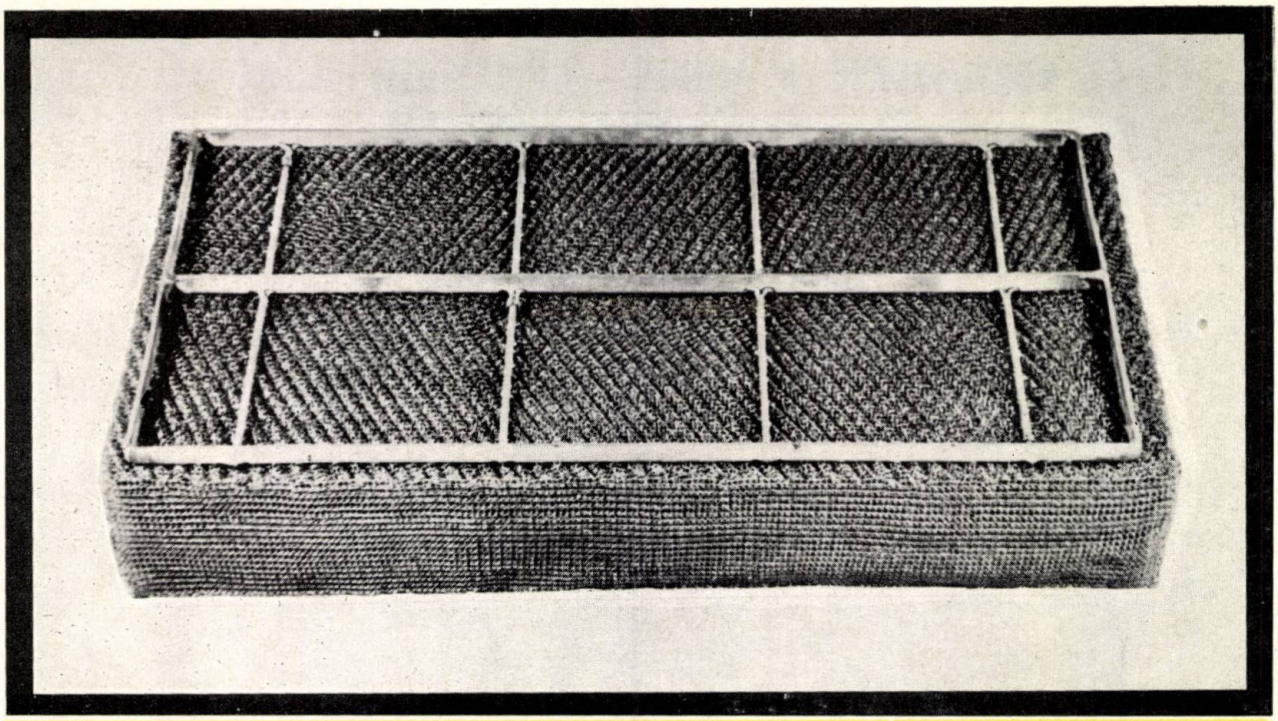


NIRO ATOMIZER

Suspended Particle Processing

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Tel.: (01) 69 10 11 . Telegr.: Atomniro. Telex 15603

PUBLICOM



Aliajul MONEL 400
învinge problemele de coroziune din instalaţiile de desalinizare

Asemănător cu cele mai multe instalaţii de desalinizare instalaţia de la Terneuzen, Olanda, se bazează pe principiul distilării cu detentă. Apa preîncălzită, bogată în sare, este adusă la fierbere într-o cameră de joasă presiune, condensatul fiind apoi răcit şi colectat. Inevitabil, anumite elemente ale instalaţiei întîlnesc în acest proces condiţii grele de coroziune.
Pentru a face faţă acestora, se foloseşte în punctele cu viteză maximă de coroziune aliajul MONEL 400.
Un exemplu de utilizare a acestui aliaj sînt separatoarele de ceaţă care trebuie să reziste la fisurare prin coroziune de tensiune, la atacul picăturilor saline şi să preîntîmpine coroziunea în puncte şi fisuri generată de clorurile de sodiu, calciu şi magneziu prezente.
Tijele vanelor-fluture şi axele rotoarelor pompelor sînt puternic solicitate de viteza mare a apei de mare, care se manifestă prin eroziune şi coroziune în cazul altor materiale, mai puţin eficiente decît aliajul MONEL 400.
Alte elemente sensibile, cum sînt piuliţele şi buloanele de prindere a carcaselor camerelor de distilare şi a utilajelor de captare a distilatului, se confecţionează, de asemenea, din aliaj MONEL 400.
Acest aliaj de nichel-cupru, cu un conţinut de aproximativ 65% nichel, îşi păstrează bunele proprietăţi mecanice pînă la 500°C. El rezistă la atacul multor acizi organici şi anorganici, multor baze şi săruri şi, în consecinţă, se foloseşte pe scară largă în construcţia de utilaje chimice, petrochimice şi petroliere.
Acolo unde se cere o mare siguranţă în exploatare, constructorii de utilaje preferă aliajul MONEL 400 — un aliaj din vasta gamă dezvoltată şi fabricată de firma HENRY WIGGIN & COMPANY LIMITED, care vă stă cu plăcere la dispoziţie cu informaţii complete, în limbile engleză, germană sau franceză, asupra aliajelor de nichel WIGGIN.

Rugăm a expedia prin poştă cuponul de mai jos sau, dacă preferaţi, să ne scrieţi pe adresa indicată mai jos.

Rog a mi se pune la dispoziţie informaţii suplimentare asupra *aliajului MONEL 400*

(Rugăm a completa cu majuscule)

Numele: .....

Profesia: .....

Numele întreprinderii: .....

Adresa: .....

Ne mai interesează şi aliajele pentru: tratamente termice, rezistenţe electrice

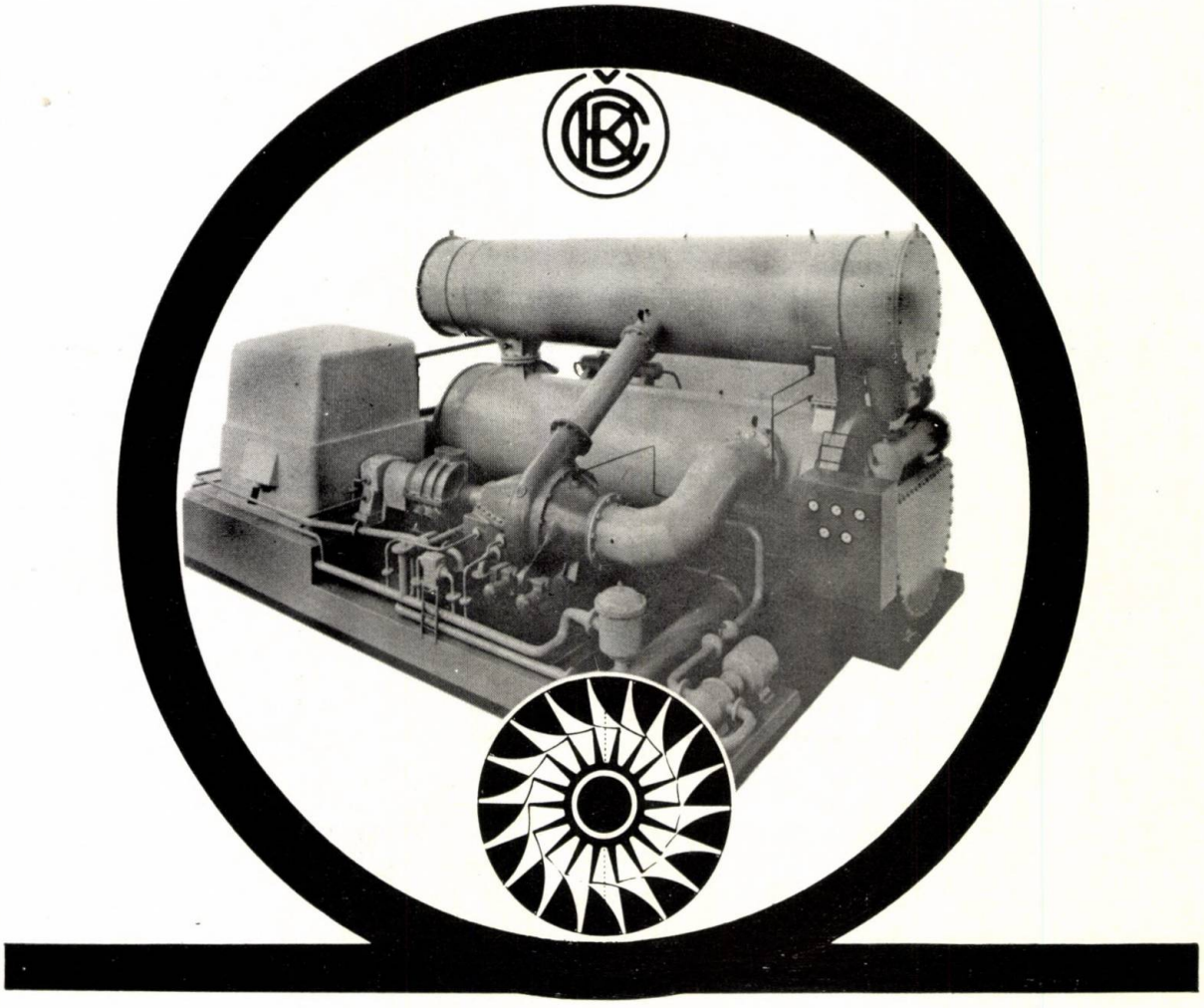
(Rugăm a sublinia R/CR/4)

WIGGIN şi MONEL
reprezintă mărcile comerciale

PUBLICOM

ASIGURĂM FUNCȚIONAREA DESĂVÎRȘITĂ A INSTALAȚIILOR DE CONDIȚIONARE A AERULUI — INSTALAȚII DE RĂCIRE CARE FUNCȚIONEAZĂ IMPECABIL

Produsele ČKD — PRAGA — Export prin Pragoinvest



Turbogrupurile de răcire, marca ČKD, tip OTB.

sînt destinate, în special pentru răcirea apei în instalații de condiționare a aerului și pentru scopuri asemănătoare în secțiile tehnologice din întreprinderile industriei chimice. Ele se compun dintr-un turbocompresor cu o singură treaptă cu sistem de ulei montat, un condensator tubular și un evaporator. Turbocompresorul este acționat de un motor electric asincron prin intermediul unui angrenaj planetar. Prestupele speciale, ermetice, din producția ČKD asigură o etanșeitate perfectă a turbocompresorului atît în timpul lucrului, cît și în faza de staționare.

Fiecare turbogrup de răcire tip OTB se livrează cu următoarele accesorii:
— instalație de aerisire automată;
— dispozitiv de uscare a agentului frigorigen;
— un sistem de reglaj, de măsurat și o siguranță care asigură pornirea automată a grupului, reglarea debitului de frig în intervalul 35—100% și oprirea grupului în cazul devierilor de la valorile de funcționare indicate.

Capacitate frigorifică — 6 000 000 kgcal/h (pentru agentul frigorific R 12)
Agent frigorific — R 11/CCl_3F/ sau R 12/CCl_2F_2
Răcirea apei — de la 12 la 6 °C

Turboagregatul poate fi montat pe un simplu fundament din beton fără fundație și necesită un spațiu extrem de mic.

Producător: ČKD PRAHA Uzina de compresoare

Informații amănunțite vă cferă exportatorul pentru turbogrupurile de răcire tip OTB — Întreprinderea de comerț exterior

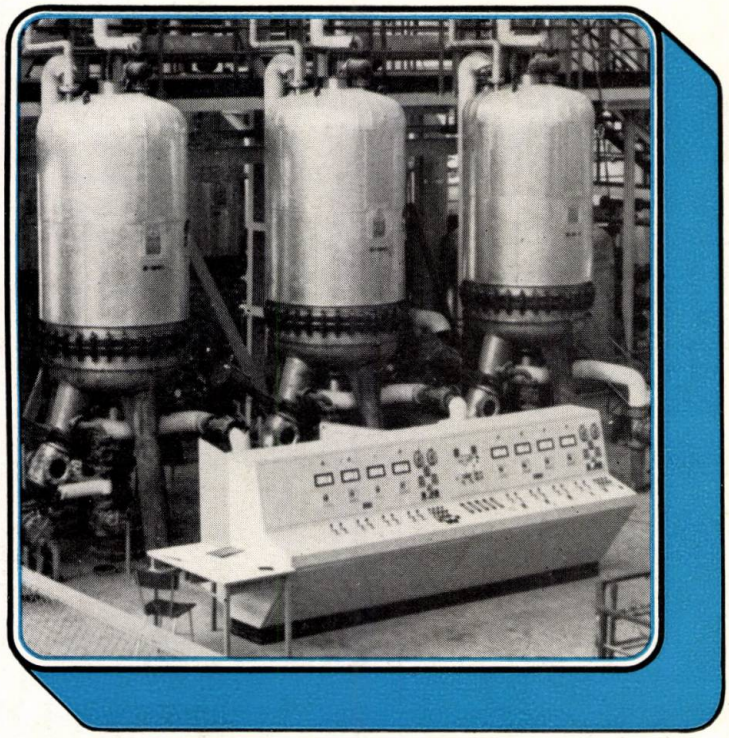
pragoinvest

CESKOMORAVSKÁ 23 PRAGA 9-CEHOSLOVACIA

PUBLICOM

SCHENK-FILTER

Avantajele filtrului centrifugal de epurare Schenk:



Epurare rapidă automată prin forță centrifugală fără deschiderea filtrului. Nu au loc intervenții manuale.

Înaltă siguranță de filtrare, prin elemente de filtrare orizontale. Prin aceasta se creează posibilitatea spălării turtei de filtrare, precum și a extracției, a uscării etc. Sistemul de filtrare este închis.

Capacitate superioară de filtrare sub presiune.

Întreținerea simplă, prin amplasarea acționării în partea inferioară.

Accesibilitatea ușoară la părțile supuse uzurii. Înălțime redusă.

Aplicabilitate universală prin dimensiuni de filtrare de la 0,15 la 100 m^2, suprafață de filtrare și folosirea celor mai diferite materiale la construcția lor.

SCHENK

Schenk Filterbau GmbH,
D-7070 Schwäbisch Gmünd
Postf. 95 · Tel. (07171) 82091 · Telex 7-248818

PUBLICOM

Noua pompă pentru condiții grele de exploatare în industria chimică

Lucrări reduse de întreținere și etanșeitate perfectă datorită unui sistem original de etanșare prin presiune

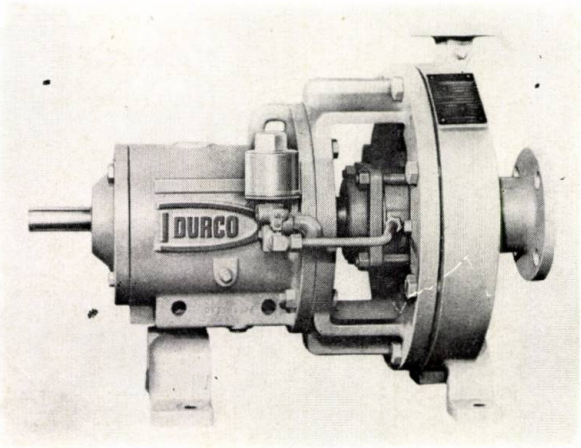


Fig. 1. Noua pompă Sealmatic Mark II de la Durco Europe. În planul din față se vede conducta de presiune pentru acționarea mecanismului de etanșare.

Noua pompă Sealmatic Mark II dezvoltată de Durco-Europe se caracterizează printr-o concepție absolut nouă a construcției presetupei. Fără garnituri și fără dispozitive mecanice de etanșare convenționale noua pompă este perfect etanșă atît la pornire, cît și la oprire, necesitînd lucrări minime de întreținere.

Noutatea acestei pompe rezidă într-un sistem de presiune automat (pneumatic sau hidraulic) comandat magnetic.

Acest sistem de presiune, care intră în acțiune odată cu pornirea pompei, fiind comandat de la un ventil electromagnetic interblocat cu releul de pornire, împinge suprafața glisantă *C* a dispozitivului de etanșare *C* în poziția de lucru, și realizează un nivel suficient de presiune pentru ca împreună cu deflectorul *D*, să asigure închiderea hidraulică necesară care să prevină scurgerile de lichid. În momentul opririi pompei presiunea din camera *B* scade, permițînd suprefeței *C* să se așeze pe suprafața de etanșare a axului *C*, împiedicînd pătrunderea lichidului în afară.

Pompele de acest tip și-au dovedit eficacitatea în funcționarea de peste un an în condițiile transportului unei soluții de hidroxid de sodiu 50%, fără a avea nevoie de întreținere, ca și în transportul acidului azotic cu suspensii de săruri, a acrilonitrilului, a acidului fosforic și a soluțiilor alcaline slabe, impurificate cu suspensii solide.

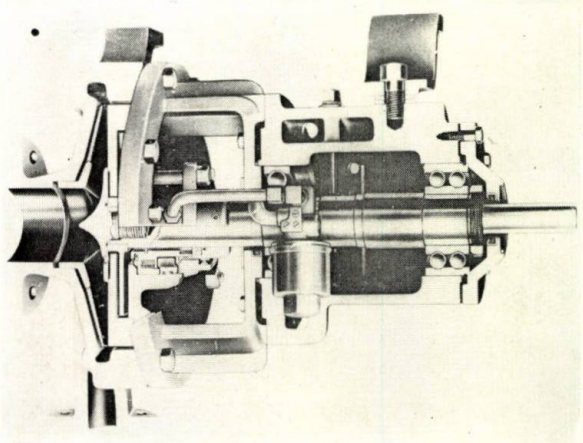


Fig. 2. Secțiune prin pompa Sealmatic Mark II, cu dispozitivul de etanșare.

Noile pompe sînt realizate la dimensiuni care le asigură interșanjabilitatea cu numeroase pompe de model tradițional. Ele pot fi livrate pentru debite de pînă la 300 m^3/h *și înălțimi de ridicare de pînă la* 140 *m.*

THE DURIRON COMPANY, INC., DAYTON, OHIO DURCO

PUBLICOM

În centrul problemelor

Compresoarele centrifugale BST în execuție standard sau la comandă

exact

Miezul instalațiilor chimice și de prelucrare a hidrocarburilor. Pentru comprimarea și recircularea feluritelor gaze și vapori, gaze de cracare, amestecuri de hidrocarburi, agenți de răcire, oxigen, azot, oxizi de azot, bioxid de carbon ... și desigur, aer.
Absolut exact!

Turbocompresoarele BST întruchipează competența și experiența tehnică dobîndită prin livrarea a peste 4 000 de mașini de acest tip. Sînt compresoare cu un profil aerodinamic subtil, de mare eficiență și cu caracteristici optime de productivitate. Compresoare pentru condiții grele de lucru la debite de intrare între circa 30 și 4 250 m^3/min și presiuni de ieșire de pînă la circa 500 N/cm^2
Cifrele exacte: 28,3—4 250 m^3/min și 492,1 N/cm^2

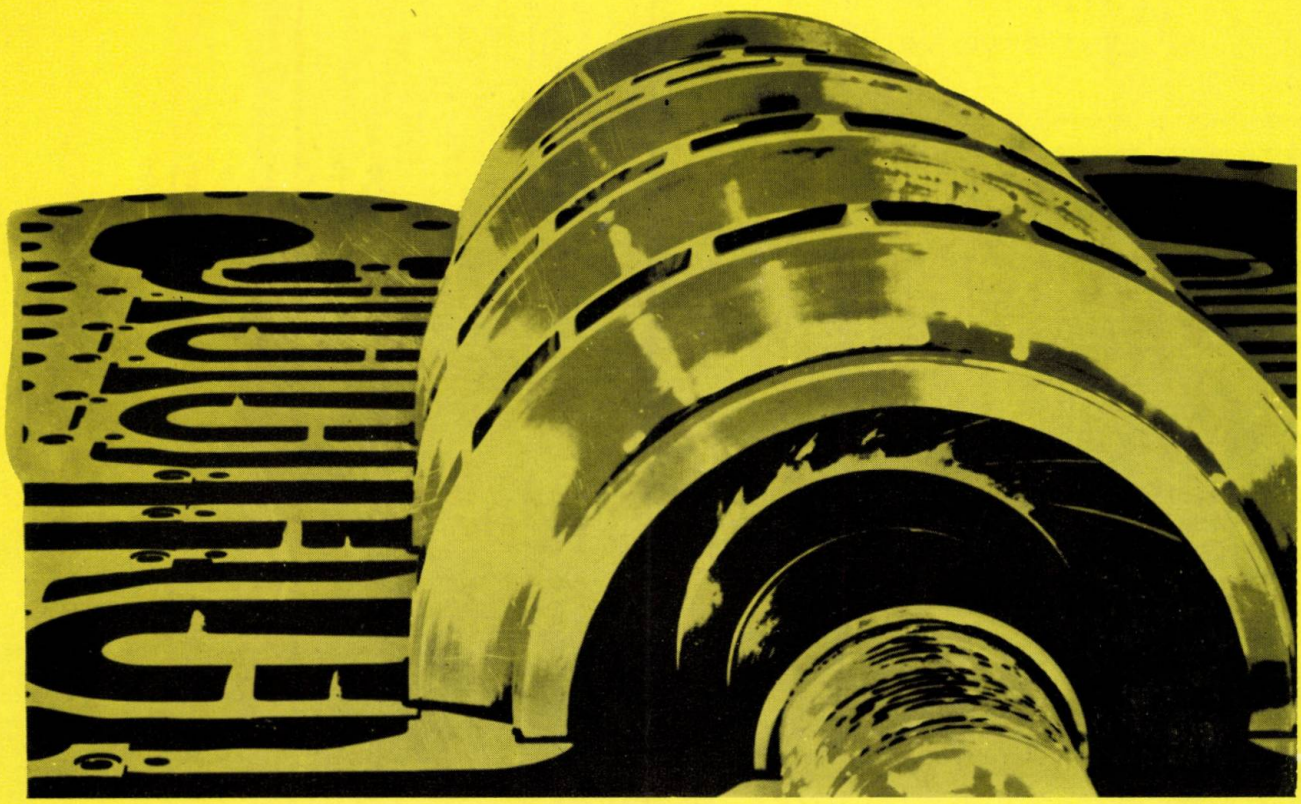
Execuție standard sau la cerere? Vastul sortiment de carcase și rotoare standardizate include combinații care corespund cerințelor Dvs. speciale. Verificați în ce măsură cererea Dvs. este întradevăr specială. Luați legătura cu reprezentantul BST.

BST®

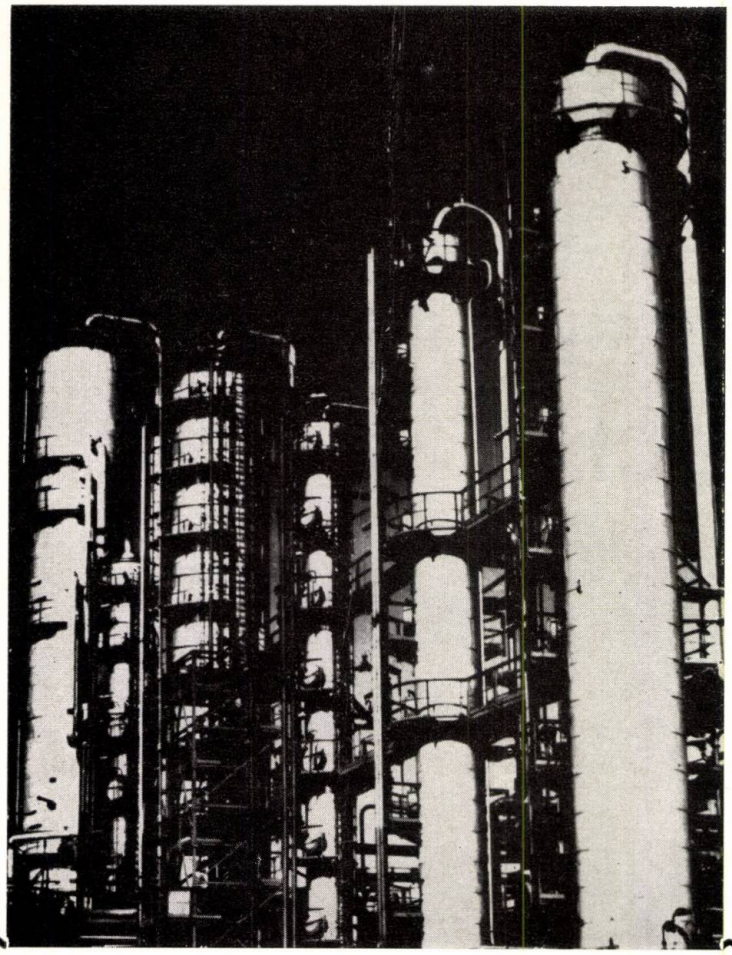
Siguranță prin experiență

BST-Brown-Boveri-Sulzer
Turbomachinery Ltd.
Escher Wyss-Platz
CH-8023 Zürich, Elveția

Reprezentat în peste 80 de țări ale lumii prin societăți principale



PUBLICOM



În probleme de analiză a gazelor găsiți în noi un partener de încredere

Proiectăm și producem aparate de măsurat în analiza gazelor pentru laboratoare, mine, întreprinderi metalurgice și chimice, ca și pentru protecția muncii și a mediului ambiant.
Firma noastră este specializată pe aparate de măsurat pentru analiza gazelor. În acest domeniu am obținut mari progrese datorită unei munci sistematice de proiectare, bine orientată și a colectivului nostru de specialiști care au o bogată experiență. Medaliile de aur obținute la diferite Tîrguri internaționale sînt o dovadă a capacității creatoare a oamenilor de știință, a inginerilor și a specialiștilor noștri. Ele reprezintă aprecierea în domeniul practic a aparatelor noastre de analiză a gazelor.
Cereți prospectele noastre. Vă stăm la dispoziție cu consultații tehnice.

DDR-AUTOMATISIERUNGSGERÄTE

VEB JUNKALOR DESSAU
BETRIEB DES VEB KOMBINAT MESS- UND REGELUNGSTECHNIK

Elektrotechnik
EXPORT-IMPORT
VOLKSEIGENER AUSSENHANDELSBETRIEB DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK
DDR 102 BERLIN-ALEXANDERPLATZ
HAUS DER ELEKTROINDUSTRIE

Întreprinderea VEB — Combinat de tehnică a măsurătorii și reglării
R. D. Germană 45 Dessau, Altenerstr. 43

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883 ORSZÁGOS

IPROCHIM

La dispoziția dvs. o bogată și multilaterală experiență în

LUCRĂRI DE INGINERIE CHIMICĂ

realizate de

IPROCHIM

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică, Organică și Petrochimică

BUCUREȘTI — ROMÂNIA

- Lucrări complete pentru realizarea unei investiții, la elaborarea — în calitate de proiectant general — a întregii documentații tehnice
- Lucrări de consulting constînd din:
  - studierea condițiilor economice și financiare din țara beneficiarului în legătură cu fundamentarea unor investiții;
  - analizarea posibilităților de exploatare a unor rezerve naturale și energetice, ca și a unor materii prime;
  - schițarea profilului instalației chimice cu precizarea capacităților și a parametrilor economici optimi;
  - elaborarea calculelor economico-comerciale;
  - întocmirea caietelor de sarcini tehnice;
  - analize comparative de oferte etc.
- Lucrări de proiectare pe bază de Know-how sau licențe ale clientului
- Lucrări de sistematizare sau modernizare în vederea realizării unei eficiențe economice sporite la instalații chimice existente
- Studii pentru fundamentarea unor investiții noi, studii de fezabilitate etc.
- Lucrări de asistență tehnică — montaj și punere în funcțiune. Pentru orice informații specifice adresați-vă la:

PETROM

Bd. Nicolae Bălcescu 22

Telefon; 15 69 64; Telex: 374

București — România

NTE, COSMETICĂ, COLORANȚI ȘI LACURI

de antibiotice

IAȘI — Str. VALEA LUFULUI — Telefon: 1.48.30
MUNICIPIUL IAȘI

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMEN

Întreprinderea

Întreprinderea de antibiotice—Iași, realizează o gamă variată de antibiotice și derivați, vitamine, hormoni, unguente și supozitoare pentru uz uman și uz zooveterinar.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active al sterilității lor în timp. Aceasta garantează eficacitatea terapeutică a produselor fabricate.

Datorită calităților, medicamentele realizate de Fabrica de antibiotice—Iași, sînt apreciate în străinătate, ele fiind exportate în prezent în peste 30 de țări din Europa, America de Sud, Asia etc.

Dintre produsele pentru export, menționăm:

- PENICILINĂ G. (SARE DE POTASIU)
- PENICILINĂ V. (FENOXIMETIL PENICILINA)
- TETRACICLINĂ BAZĂ
- TETRACICLINĂ CLORHIDRAT
- ERITROMICINĂ BAZĂ
- GRIZEOFULVINA
- STREPTOMICINA
- MOLDAMIN
- EFITARD
- TRIPEDIN
- AMPICILIN FLAC. ȘI VRAC
- METICILIN
- OXACILIN FLAC. ȘI VRAC
- ERITROMICINĂ LACTOBIONAT
- SOLVOCILIN I.M. ȘI I.V.
- PROPIONIL ERITROMICINĂ
- ACID AMINOCAPROIC SUBSTANȚĂ

Unguente printre care:

- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT
- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT ȘI HIDROCORTIZON
- DECADERM
- TUMIZON
- FENILBUTAZONĂ
- CORTIZON
- CORNEMIN
- BENTODERM
- HEMORZON ETC.

Supozitoare printre care:

- ACALOR
- AMINOFENAZONĂ
- LIZADON
- NIZOTIN
- ALGOCALMIN ETC.

DEZVOLTAREA PE CARE O CUNOAȘTE ÎNTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE – IAȘI, VA PERMITE ÎMBOGĂȚIREA PALETEI SALE DE PRODUSE

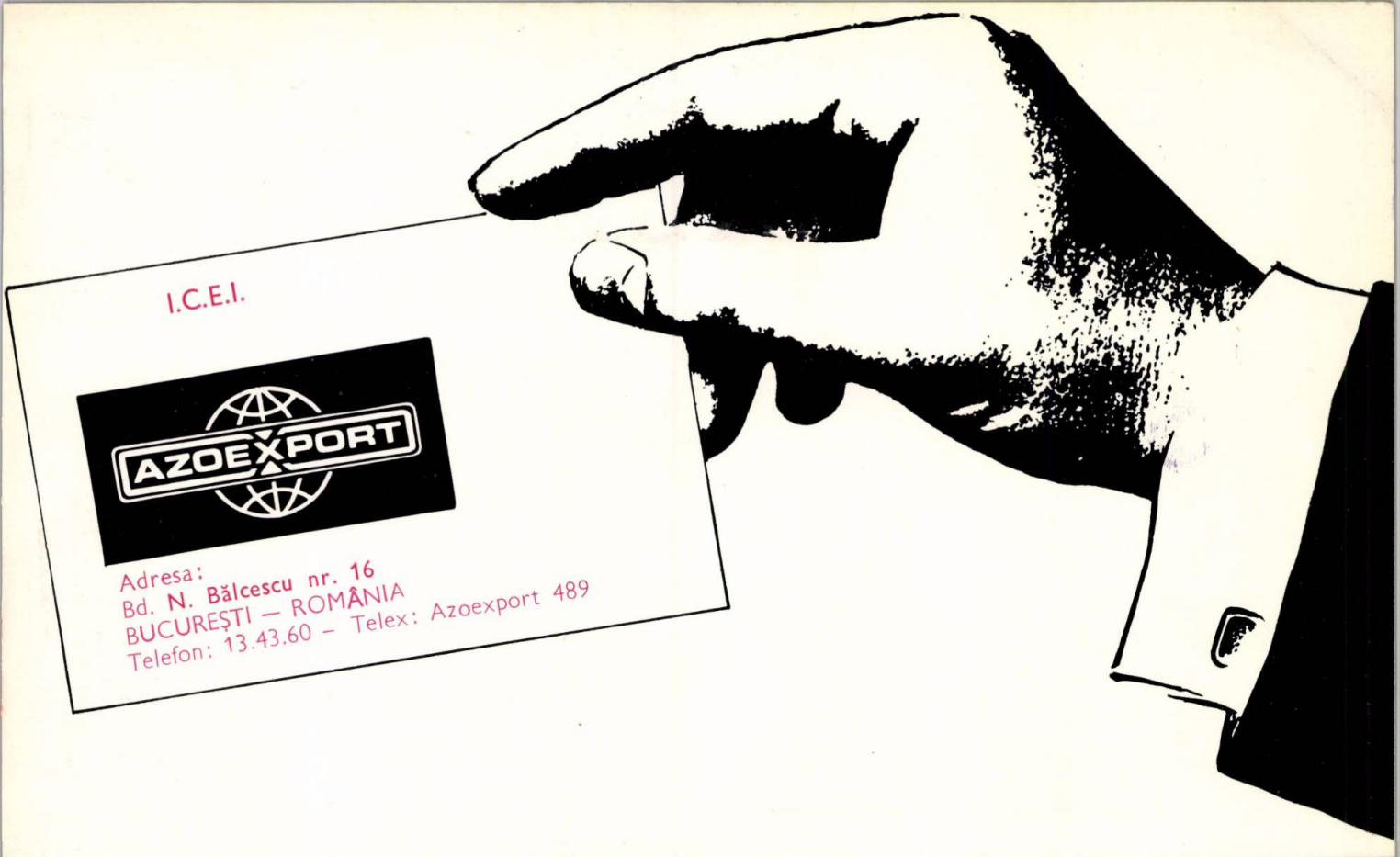
REBONEX

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI

Valorificînd superior unele uleiuri din industria petrolieră și cocso-chimică, produce negru de fum de înaltă abraziune de tip HAF și ISAF — cunoscuta și apreciata marcă REBONEX — utilizat cu succes în industria anvelopelor.

Detalii și mostre se obțin la:

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ȘI PETROCHIMIE
PLOIEȘTI — ROMÂNIA



AZOEXPORT Exportă toată gama îngrăşămintelor cu azot utilizate în prezent în agricultură.

AZOEXPORT Exportă tipuri variate şi moderne de îngrăşăminte şi amendamente pentru soluri acide şi alcaline (superfosfat, nitrocalcar, complexe etc.)

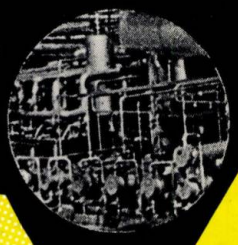
AZOEXPORT Exportă solvenţi de înaltă puritate, materiale de presare

AZOEXPORT Exportă auxiliari pentru industria chimică de sinteză şi pentru industria de explozivi industriali.

AZOEXPORT Vă oferă la cerere detalii şi documentaţii tehnice.

AZOEXPORT

chimimport



CHIMIMPORT
BUCAREST
ROUMANIE

exporte une gamme etendue de produits chimiques de base et intermediaires

CITONS EN PARTICULIER

1973 JUL 1 81

SUBSTANCES INORGANIQUES

CARBURE DE CALCIUM
BICARBONATE DE SOUDE
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
GEL DE SILICE
BICHROMATE DE SOUDE
CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
SULFATE D'ALUMINIUM
OXYDE DE MAGNESIUM
CARBONATE DE MAGNESIUM
CHLORE LIQUÉFIÉ

SOLVANTS ET INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYLE-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLORÉTHYLÉNE
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
TRICHLORETHYLÈNE
CHLORURE DE METHYLÈNE
PHÉNOL
ANHYDRIDE PHTALIQUE
ANHYDRIDE MALÉIQUE

CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Caoutchouc Butadiène-Styrène
Types: 1500, 1502, 1712

MATIÈRES PLASTIQUES

CHLORURE DE POLYVINYLE
(Diverse types de suspension et d'émulsion)
POLYETHYLÈNE DE HAUTE PRESSION
POLYSTYRÈNE (types d'usage général et antichoc)

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUES,
ACIDE OXALIQUE

ALKYLAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
TRIÉTHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

NOIR DE CARBONE

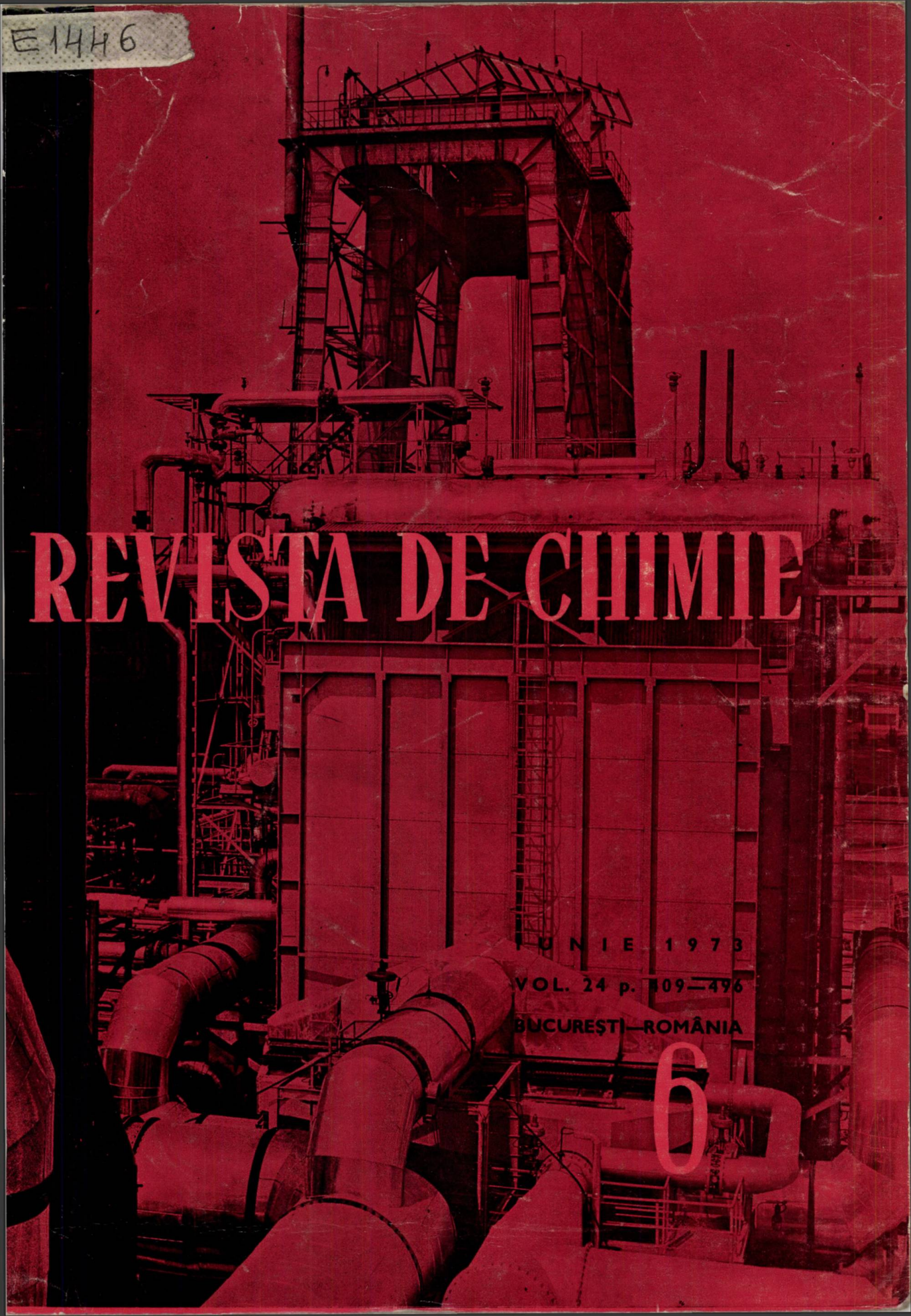
Types:

CARBOMET S (MPC)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF-1)
REBONEX-I (ISAF)
REBONEX-IH (ISAF-HS)
REBONEX-H (HAF)
REBONEX-HS (HAF-HS)

Nous vous prions de nous adresser des demandes aussi pour d'autres produits chimiques

CHIMIMPORT
BUCAREST ROUMANIE
10 Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone: 16.06.36
Telex: 011—184 et 011—185
Télégrammes:
CHIMIMPORT BUCAREST

E 1446



REVISTA DE CHIMIE

IUNIE 1973

VOL. 24 p. 409—496

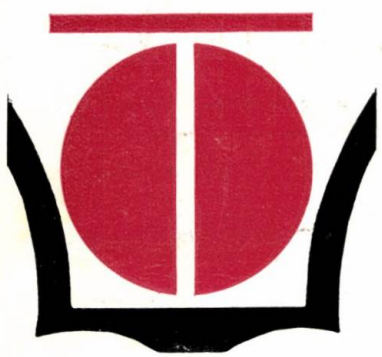
BUCUREŞTI—ROMÂNIA

6

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ȘI PETROCHIMIE — PLOIEȘTI

combinatul petrochimic pitesti

MUNICIPIUL PITEȘTI — JUDEȚUL ARGEȘ
Șoseaua Giurgiului nr. 127 — Telefon: 14150
— Telex: 01 82 36



acrilonitril

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- solvent în procesele de separare și extracție selectivă;
- la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
- la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere;
- stabilizator al cifrei octanice a benzinelor. Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante;
- materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

Nr. 6
IUNIE
VOL. 24
1 9 7 3

ORSZÁGOS SZÉCHÉNYI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

U. ZINTZ și M. NICOLAU 409—412 Utilizarea modelelor matematice la determinarea parametrilor optimi în sinteza acrilatului de etil

G. VASILIU și I. BACIU 413—415 Sinteza unor derivați 1-monosubstituiți ai dibenz-*p*-dioxinului

T. RĂDULESCU, H. D. SCHELL și L. SCOLNIC 416—417 Sinteza diiodurii și a diclorurii de 1,4-bis-(*p*-trimetilamoniufenilamino) antrachinonă

F. BRODMAN, P. GHEORGHE, F. JOHAN și A. SĂVULESCU 418—423 Colorant albastru antrachinonic de dispersie. Contribuție la sinteză. Studiu privind produșii principali și secundari de reacție

C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ L. FLORU și E. T. FRANK 424—426 Sinteza 2-amino-6-(β-hidroxietilsulfonil) benztiazolului și a unor coloranți derivați

I. IONESCU și D. TURTOI 427—430 Purificarea avansată a azotatului bazic de bismut pe baza proprietăților sale anionitice

A. RUSSU și M. DIMA 431—435 Considerații asupra transformărilor hidrotermale ale aluminei

D. AUSLÄNDER, L. ONIȚIU și A. CIUPE 436—438 Compresibilitatea soluțiilor apoase ale unor halogenuri. V. Bromurile metalelor alcaline

L. BADEA 439—445 Model matematic pentru calculul bilanțului de materiale al sistemelor chimice cu recicluri complexe

W. KRAFT, S. ENCULESCU și E. KRAFT 446—453 Nomograme aplicate în calculul capacității de producție

O. RADOVICI, C. VASS și I. SOLACOLU 454—458 Influența *p*H-ului asupra caracteristicilor unei băi de cuprare lucioasă pe bază de pirofosfat

T. BADEA și R. ANDONE 459—462 Acțiunea inhibitorilor „Sintam 58" asupra coroziunii oțelului carbon în soluții de H_2SO_4 și HCl.

CHIMIE ANALITICĂ

G. STĂNESCU și A. SOARE 463—465 Metoda spectrofotometrică în I.R. pentru dozarea unor ierbicide tiolcarbamice

V. GHIORDĂNESCU și G. MARINESCU 466—467 Metodă de purificare a clorurii de argint pentru creșteri de cristale

D. PETREA și C. PĂTROESCU 468—470 Studiul extractiv-spectrofotometric al reacției dintre Au (III) și colorantul Astrazon Rosa FG

H. RUTKOWSKI și J. FLACK 471—472 Contribuții la analiza substanțelor detonante. Determinarea carbonului și hidrogenului prin tehnica analizei elementare

S. BĂDILESCU, L. TINCU și M. DEJAN 473—474 Metode spectrofotometrice în I.R. pentru caracterizarea și analiza unor ierbicide triazinice

A. ȘERBĂNESCU 475—478 Studiul spectrofotometric al reacției dintre Tl(III) și colorantul albastru Astrazon B.

C. RIZESCU, A. LEAHU și FL. TIUTIU 479—482 Contribuții la procedeul de purificare a sulfatului de sparteină și studiul analitic conform metodelor cuprinse în normele internaționale de calitate

PROGRESE ÎN CHIMIE
483

AM REȚINUT PENTRU DVS.
487

DOCUMENTARE
491

RECENZII
423, 445

CONTENTS

U. ZINTZ, M. NICOLAU

The Use of Mathematical Models for Determining the Optimum Parameters in the Synthesis of Ethyl Acrylate 409

G. VASILIU, I. BACIU

The Synthesis of Some 1-Monosubstituted Derivates of Dibenz-p-Dioxine 413

T. RĂDULESCU, H. D. SCHELL, L. SCOLNIC

The Synthesis of the Diiodide and Dichloride of 1,4-bis-(p-Trimethylammonium-Phenylamino)-Anthraquinone 416

F. BRODMAN, P. GHEORGHE, F. JOHAN, A. SĂVULESCU

A Blue Anthraquinone Dispersion Dye. A Study concerning the Main and Secondary Reaction Products 418

C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ, L. FLORU, E. T. FRANK

The Synthesis of 2-Amino-6-(β-hydroxiethylsulphonyl) benzthiazol and of Some Derivate Dyes 424

I. IONESCU D. TURTOI

The Advanced Purification of the Basic Bismuth Nitrate on Basis of Its Anionitic Properties 427

A. RUSSU, M. DIMA

Some Considerations concerning the Hydrothermal Transformations of Alumina..... 431

D. AUSLÄNDER, L. ONIȚIU, A. CIUPE

The Compressibility of the Aqueous Solutions of Some Halides. V. The Alkaline Metal Bromides 436

L. BADEA

A Mathematical Model for Calculating the Material Balance of Chemical Systems with Complex Recycles 439

W. KRAFT, S. ENCULESCU, E. KRAFT

Nomograms Applied to the Calculus of the Production Capacity 446

O. RADOVICI, C. VASS, I. SOLACOLU

The Influence of the pH on the Characteristics of a Glossy Coppering Bath Based on Pyrophosphate 454

T. BADEA. R. ANDONE

The Action of the "Sintam 58" Inhibitors on the Corrosion of Carbon Steel in H_2SO_4 and HCl Solutions 459

ANALYTICAL CHMISTRY

G. STĂNESCU, A. SOARE

An I.R. Spectrophotometric Method for the Determination of Some Thiolcarbamic Herbicides 463

U. Zintz, M. Nicolau: **The Use of Mathematical Models for Determining the Optimum Parameters in the Synthesis of Ethyl Acrylate**

The present paper discusses the use of the mathematical models for determining the optimum parameters in the synthesis of ethyl acrylate. It is attempted to obtain a maximum conversion as a function of the variation in the independent parameters, i.e. molar ratio, temperature, reaction time and catalyst concentration. The experiments have been carried out according to a statistic programming.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 409
D.C. 547.391.1′ 212.001.47

G. Vasiliu, I. Baciu: **The Synthesis of Some 1-Monosubstituted Derivates of Dibenz-p-Dioxine**

The syntheses are presented of some derivates of dibenz-p-dioxine with the functional grouping in position 1, among which the 1-chlormethyl- and 1-formil-derivates. These substances have been obtained for comparing their properties with those of the 2-substitued isomers obtained previously as well as in view of their multiple possibilities of being transformed into important compounds from the theoretica and practical viewpoints.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 413
D.C. 668.81

T. Rădulescu, H. D. Schell, L. Scolnic: **The Synthesis of the Diiodide and Dichloride of 1,4-bis-(p-Trimethylammonium-Phenylamino)-Anthraquinone**

The description is given of the synthesis and properties of the diiodide and dichloride of 1,4-bis-(p-trimethylammonium-phenylamino)-anthraquinone, quaternary ammonium salts intensely coloured in dark blue. Preliminary pharmacological tests carried out on frogs have shown that the products have a curarine action.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 416
D.C. 527.673.1′ 113.1

I. Ionescu, D. Turtoi: **The Advanced Purification of the Basic Bismuth Nitrate on Basis of Its Anionitic Properties**

The purification of the basic bismuth nitrate of a.p. and pharm. quality below the limits established for the chlorine ions represents a technological difficulty. On the basis of the anionic exchange properties of the basic bismuth nitrate, established by the authors, there has been studied the removal of the chlorine ion impurities by anionic exchange with solutions of nitric acid, sodium, potassium and ammonium nitrate. The laboratory results and the industrial-scale tests allow to draw the conclusion that the technique used is effective and can be applied.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 427
D.C. 546.873.175:66.067

A. Russu, M. Dima: **Some Considerations concerning the Hydrothermal Transformations of Alumina**

The influence was studied of the hydrothermal treatment on the structural and textural characteristics of some trihydrate aluminiums of the hydrargilitic type obtained by decomposition of the concentrated solutions of sodium aluminate after Bayer's process and of a monohydrate-type alumina with excess water, obtained by precipitation from a solution of aluminium nitrate and ammonium hydroxide.
The hydrothermal treatment allowed to determine the structure water content, the specific surface and the phase composition.
The study carried out led to the conclusion that the organization of alumina structure towards the well crystallised boehmite form is mainly conditioned by the value of autoclave temperature. Thus, samples with differing phase composition maintained in hydrothermal conditions at temperature of 300°C for several hours are transformed into boehmitic-type alumina, well crystallised, with big crystals and low specific surface. This is an important conclusion for the studies aiming at obtaining some aluminas with certain catalytic properties.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 431
D.C. 669.712

V. GHIORDĂNESCU, G. MARINESCU

A Silver Chloride Purification Method for Crystal Growths 466

D. PETREA, C. PĂTROESCU

A Study of the Spectrophotometric Extraction of the Reaction between Au (III) and the Astrazon Rosa FG Dye 468

H. RUTKOWSKI, J. FLACK

Contribution to the Analysis of Detonant Substances. Determination of the Carbon and Hydrogen by the Elementary Analysis Technique 471

S. BĂDILESCU, L. TINCU, M. DEJAN

I.R. Spectrophotometric Methods for the Characterization and Analysis of Some Triazinic Herbicides 473

A. ŞERBĂNESCU

A Spectrophotometric Study of the Reaction between TL(III) and the Blue Astrazon B Dye 475

C. RIZESCU, A. LEAHU, FL. TIUTIU

Contribution to the Purification Process of the Spartein Sulphate and an Analytical Study According to the Methods Contained in the International Quality Standards 479

D. Ausländer, L. Oniţiu, A. Ciupe: **The Compressibility of the Aqueous Solutions of Some Halides. V. The Alkaline Metal Bromides**

The adiabatic compressibility of the alkaline bromide aqueous solutions has been calculated from measurements of ultrasound propagation speed in these solutions. The dependence of compressibility on temperature and concentration has been followed as well the influence of different ions on these magnitudes, The variations observed have been explained by the modifications produced on the water association degree by both temperature increase and ion introduction.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 346
D.C. 546.22′141:532.12

L. Badea: **A Mathematical Model for Calculating the Material Balance of Chemical Systems wit Complex Recycles**

The mathematical model worked out can be used for calculating the material balance of a chemica process with complex recycles, namely a recycle of fresh untransformed raw material, of secondary raw materials resulting in the process and of secondary untransformed raw materials. It is necessary to know for this purpose the fresh raw material flow feeding the process, the transformation yields at one passage of the raw materials and the recovery yields of finished products.

A system formed of a reactor group and the separation installations of the respective reaction products has been considered. For establishing the material balance equations, it has been considered that the complex recycle system is formed of *m* subsystems, each subsystem corresponding to the transformation of a raw material and that at the n passage of the fresh raw material through the system the process is stationary.

The paper also presents the mathematical relations for choosing the optimum variant of material balance established by dynamic programming.

For each stage of the process, the maximum benefit has been expressed as a diference between the value of the products entered and of the products coming out, taking into account the respective manufacturing costs and the value of the benefit from the preceding stage.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973 p. 439
D.C. 66.012.2.002—57

СОДЕРЖАНИЕ

У. ЗИНТЗ, М. НИКОЛАУ

Применение математических моделей при определении оптимальных параметров в синтезе этилового акрилата 409

Г. ВАСИЛИУ, И. БАЧУ

Синтез ряда производных I-монозамещенных дибенз-р-диоксина 413

Т. РЭДУЛЕСКУ, Х. Д. ШЕЛЛ, Л. СКОЛНИК

Синтез диодистого и дихлористого 1,4-бис (р-триметиламмония фенил-амино)-антрахинона 416

Ф. БРОДМАН, П. ГЕОРГЕ, Ф. ИОХАН, А. СЭВУЛЕСКУ

Синий антрахиноновый краситель по дисперсии. К вопросу синтеза. Изучение относительно основных и побочных продуктов реакции 418

К. ТЭРЭБЭШАНУ-МИХЭИЛЭ, Л. ФЛОРУ, Е. Т. ФРАНК

Синтез 2-амино-6- (β-гидроксиэтилсульфонил) бензитиазола и ряда производных красителей.. 424

У. Зинтз, М. Николау: **Применение математических моделей при определении оптимальных параметров в синтезе этилового акрилата**

В настоящей работе обсуждается использование математических моделей для определения оптимальных параметров при синтезе этилового акрилата. Преследуют получение максимальной конверсии в зависимости от изменения независимых параметров: молярное отношение, температура, продолжительность реакции и концентрация катализатора. Испытания проводились согласно статистического программирования

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 409
Д. К. 547.391.1′212.001.57

Г. Василиу, И. Бачу: **Синтез ряда производных I-монозамещенных дибенз-р-диоксина**

Приводятся синтезы некоторых производных дибенз-р-диоксина с функциональной группировкой в позиции 1, из которых 1-хлорметил- и 1-формил -производные; эти вещества были получены для того что-бы сравнить их свойства со свойствами изомеров 2-замещенных полученных ранее, а также и благодаря множеству возможностей превращения в важные соединения с теоретической и практической точек зрения

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 413
Д. К. 668.81

Т. Рэдулеску, Х. Д. Шелл, Л. Сколник: **Синтез диодистого и дихлористого 1,4-бис-(р-триметиламмония-фенил-амино)-антрахинона**

Описывается синтез и свойства диодистого и дихлористого 1,4-бис-(р-триметиламмония-фенил-амино)-антрахинона, четвертичные аммониевые соли интенсивно окрашенные в темно синий цвет. Фармакологические предварительные тесты проведенные на лягушках, показали что продукты имеют целебное свойство.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 416
Д. К. 547.673.1′113.1

И. ИОНЕСКУ, Д. ТУРТОЙ
Прогрессивная очистка основного азотата бисмута на основание его анионитических свойств 427

А. РУССУ, М. ДИМА
Соображения относительно гидротермальных превращений глинозема 431

Д. АУСЛЕНДЕР, Л. ОНИЦИУ, А. ЧУПЕ
Сжимаемость водных растворов некоторых галогенов. V. Бромуры щелочных металлов 436

Л. БАДЯ
Математическая модель для вычисления баланса материалов химических систем с комплексными рециклами 439

В. КРАФТ, С. ЕНКУЛЕСКУ, Е. КРАФТ
Номограммы применяемые в расчете производственной мощности 446

О. РАДОВИЧ, К. ВАСС, И. СОЛАКОЛУ
Влияние pH на характеристики медно блестящей ванны на основе пирофосфата 454

Т. БАДЯ, Р. АНДОНЕ
Действие ингибиторов «Синтам 58» на коррозию углеродистой стали в растворах H_2So_4 и HCl 459

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. СТЭНЕСКУ, А. СОАРЕ
И.К. спектрофотометрический метод для дозировки ряда тиолкарбаматных гербицидов 463

В. ГИОРДЭНЕСКУ, Г. МАРИНЕСКУ
Метод очистки хлористого серебра для увеличения кристаллов .. 466

Д. ПЕТРЯ, К. ПЭТРОЕСКУ
Экстрактивно спектрофотометрическое изучение реакции между Au (III) и краснтелем Астразон Роса FG 468

Х. РУТКОВСКИ, Ж. ФЛАК
К вопросу анализа взрывчатых веществ. Определение углерода и водорода путем техники элементарного анализа 471

С. БЭДИЛЕСКУ, Л. ТИНКУ, М. ДЕЖАН
И.К. спектрофотометрические методы для характеристики и анализа триазиновых гербицидов 473

А. ШЕРБЭНЕСКУ
Спектрометрическое изучение реакции между T I (III) и синим красителем Астразон B 475

К. РИЗЕСКУ, А. ЛЯХУ, ТИУТИУ
К вопросу способа очистка и сульфата спартеина и аналитическое изучение согласно методов содержащихся в международных нормах по качеству 479

И. Ионеску, Д. Туртой: **Прогрессивная очистка основного азотата бисмута на основание его анионитических свойств.**

Очистка основного азотата бисмута путем анализа и фармацевтным путем, ниже пределов предусмотренных для ионов хлора создает технологические затруднения. На основание свойств обменных анионов основного азотата бисмута, установленных авторами, изучали удаление ионовых загрязнений хлора путем анионообмена растворами азотной кислоты, азотнокислым натрием, калием и аммонием. Лабораторные результаты и испытания в промышленном маштабе позволяют вывести заключения что изучаемый способ является эффективным и его можно применять.

Rev- Chim. **24**. nr. 6, 1973, p. 427
Д.К, 546,873 175;66.067

А. Руссу, М. Дима: **Соображения относительно гидротермальных превращений глинозема**

Изучали влияние гидротермальной обработки на структуральные и текстуральные характеристики некоторых тригидратных глиноземов гидраргилитического типа, полученных путем разложения концентрированных растворов алюмината натрия согласно способу Байера и глинозема типа моногидрат с излишком воды полученной путем осаждения из раствора азотата алюминия и гидрата окиси алюминия. После гидротермальной обработки определили: содержание структуральной воды, удельную поверхность и фазовую композицию. Проведенное изучение привело к выводу согласно которого организирование структуры глинозема к форме хорошо кристаллизованного боехмита обусловлено главным образом величиной автоклавной температуры. Такого рода пробы с составом в различных фазах поддерживаемые в гидротермальных условиях при температуре в 300 °C в течение нескольких часов превращаются в глинозем типа боехмит, хорошо кристаллизованный, с большими кристаллами и с уменьшенной удельной поверхностью, важное заключение для изучения получения ряда глиноземов с определенными каталитическими свойствами.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 431
Д. К. 669.712

Д. Ауслендер, Л. Ониciу, А. Чупе: **Сжимаемость водных растворов некоторых галогенов. V. Бромуры щелочных металлов.**

Расчитали адиабатическую сжимаемость водных щелочных растворов бромур из измерителей скорости распространения ультразвука в этих растворах. Наблюдали зависимость температурной сжимаемости и концентрацию, а также и влияние различных ионов на эту величину. Наблюдаемые изменения были объяснены изменениями произведенными на степень объединения воды как через повышение температуры, а также и через введение ионов.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 436
Д. К. 546.31'141:532.12

Л. Бадя: **Математическая модель для вычисления баланса материалов химических систем с комплексными рециклами.**

Разработанная математическая модель может быть использована для расчета баланса материалов химического процесса с комплексными рециклами, а именно: рецикл свежего непереработанного сырья, -побочного сырья получаемого в процессе и -побочного непереработанного сырья, зная дебит свежего сырья которое снабжает процесс, выход превращения при переходе сырья и выходы возмещения готовых изделий.

Обсуждали систему состоящую из группы реакторов и установок по отделению соответствующих реакционных продуктов. Для установления уравнений баланса материалов, приняли во внимание что система с комплексными рециклами состоит из m подсистем, каждая подсистема соответствуя превращению одного сырья, а также что при переходе n свежего сырья через систему процесса является стационарным.

В работе приводятся и математические отношения для выбора оптимального варианта баланса материалов установленных путем динамического программирования.

Для каждой стадии процесса, максимальная прибыль была выражена как разница между входящими продуктами (стоймость) и выходящими продуктами, учитывая стоймость соответствующей фабрикации и величину прыбыли предшествуюшей стадии.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 439
Д. К. 66.012.2.001.57

INHALT

U. ZINTZ, M. NICOLAU

Anwendung der mathematischen Modelle bei der Bestimmung der Optimalparameter in der Synthese des Äthylakrylats 409

G. VASILIU, I. BACIU

Synthese einiger 1-monosubstituierten Derivate des Dibenz-p-Dioxyns 413

T. RĂDULESCU, H. D. SCHELL, L. SCOLNIC

Synthese des Dijodids und Dichlorids 1,4-bis(p-Trimethylammonium-Phenyl-Amino)-Antrachinons 416

F. BRODMAN, P. GHEORGHE, F. JOHAN, A. SĂVULESCU

Blauer Antrachinon-Dispersionsfarbstoff. Beiträge zur Synthese. Untersuchung in bezug auf die Haupt-und Nebenreaktionserzeugnisse 418

C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, L. FLORU, E. T. FRANK

Synthese des 2-Amino-6-(ß-Hydroxyäthylsulfonil)-Benzthiazols und einiger abgeleiteten Farbstoffe 424

I. IONESCU, D. TURTOI:

Fortgeschrittene Läuterung des basischen Wismutnitrates aufgrund seiner anionitischen Eigenschaften 427

A. RUSSU, M. DIMA

Erwägungen in bezug auf die hydrothermalen Umwandlungen der Tonerden 431

D. AUSLÄNDER, L. ONIŢIU, A. CIUPE

Zusammendrückbarkeit wässriger Lösungen einiger Halogene. V. Bromide alkalischer Metalle 436

L. BADEA

Mathematisches Modell für die Berechnung der Materialbilanz chemischer Systeme mit komplexem Rückumlauf 439

W. KRAFT, S. ENCULESCU, E. KRAFT

In der Berechnung der Produktionskapazität angewandte Nomogramme .. 446

O. RADOVICI, C. VASS, I. SOLACOLU

Einfluss des pH auf die Kennzeichen einiger Bäder für Glanzverkupferung auf Pyrophosphatbasis 454

T. BADEA, R. ANDONE

Wirkunp der Inhibatorenj' Sintam 58"auf die Korrosion des Karbonstahls in H_2SO_4—und HCl—Lösungen 459

ANALYTISCHE CHEMIE

G. STĂNESCU, A. SOARE

Spektrophotometrische Infrarotmethode zur Bestimmung einiger thiokarbamischen Herbizide 463

U. Zintz, M. Nicolau: **Anwendung der mathematischen Modelle bei der Bestimmung der Optimalparameter in der Synthese des Äthylakrylats**

Die Verfasser weisen auf die Möglichkeit hin, mathematische Modelle zur Bestimmung der optimalen Parameter in der Synthese des Äthylakrylats anzuwenden. Angestrebt wird dabei eine maximale Konversion im Verhältnis zur Veränderung der unabhängigen Parameter: Molarverhältnis, Reaktionsdauer und Konzentration der Katalysatoren. Die Versuche erfolgten aufgrund einer statistischen Programmierung.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 6, p. 409
DK 547. 391.1'212.001.57

G. Vasiliu, I. Baciu: **Synthese einiger 1-monosubstituierten Derivate des Dibenz-p-Dioxyns**

Die Synthese einiger Derivate des Dibenz-p-Dioxyns, mit der Funktionsgruppe in der 1. Stellung, darunter 1-Chlormethyl-und 1-Formylderivate, wird dargelegt. Diese Stoffe wurden gewonnen, um sowohl deren Eigenschaften mit denen, der 2-substituierten und vorausgehend gewonnenen Isomere zu vergleichen, als auch infolge der vielseitigen Umwandlungsmöglichkeiten der, vom theoretischen und praktischen Standpunkt wichtigen Verbindungen.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 6, p. 413
DK 668.81

T. Rădulescu, H. D. Schell, L. Scolnic: **Synthese des Dijodids und Dichlorids 1,4-bis-(p-Trimethylammonium-Phenyl-Amino)-Antrachinons**

Es werden die Synthese und die Eigenschaften des Dijodids und Dichlorids 1,4-bis-(Trimethylammonium-Phenyl-Amino)-Antrachinons, quaternäre, intensiv blaugefärbte Ammoniumsalze, beschrieben. Einleitende pharmakologische Teste an Fröschen hoben die kurative Wirkung dieser Erzeugnisse hervor.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 6. p. 416
DK 547.673.1'113.1

I. Ionescu, D. Turtoi: **Fortgeschrittene Läuterung des basischen Wismutnitrats aufgrund seiner anionitischen Eigenschaften**

Die Läuterung des basischen Wismutnitrats hoher Qualität per Analyse und für pharmazeutische Zwecke, unter den, für die Chlorionen vorgeschriebenen Grenzwerten, setzt technologische Schwierigkeiten voraus. Aufgrund der Anionenaustauscheigenschaft des basischen Wismutnitrats, die von den Verfassern bestimmt wurde — untersuchte man die Möglichkeit einer Beseitigung der Verunreinigung durch Chlorionen mit Hilfe des Anionenaustausches mit Lösungen aus Salpetersäure, Natrium-Kalium-und Ammoniumnitrat. Die Laborergebnisse und Industrieteste bestätigen die Wirksamkeit der Anwendung dieser Methode.

Rev. de Chmie **24**, nr. 6, 1973, p. 427,
DK 546.873.175: 66.067

A. Russu, M. Dima: **Erwägungen in bezug auf die hydrothermalen Umwandlungen der Tonerden**

Die Verfasser untersuchten den Einfluss der hydrothermalen Behandlung auf strukturelle und texturelle Kennzeichen einiger Trihydrat-Tonerden, vom Typ wässriger Tongesteine, die durch die Zersetzung konzentrierter Natriumaluminatlösungen nach dem Beyer-Verfahren erzielt, und einiger Monohydrat-Tonerden mit Wasserüberschuss, die durch Fällung in einer Lösung von Aluminiumnitrat und Ammoniumhydroxyd gewonnen wurden. Nach der hydrothermalen Behandlung wurden der Wassergehalt in der Struktur, die spezifische Oberfläche und die Phasenzusammensetzung ermittelt. Die Untersuchung führte zur Schlussfolgerung, dass die Strukturgestaltung der Tonerde zu gut kristallisiertem Böhmit vor allem durch die Temperatur im Autoklav bedingt ist. So verwandlen sich Proben mit unterschiedlicher Phasenzusammensetzung, die unter hydrothermalen Bedingungen einige Stunden einer Temperatur von 300°C ausgesetzt sind, in Tonerde, vom Typ gut kristallisiertem Böhmit, mit grossen Kristallen und einer verringerten spezifischen Oberfläche. Diese Ergebnisse sind für die Gewinnung von Tonerden mit gewissen katalytischen Eigenschaften von Bedeutung.

Rev. Chimie, **24**, 1973, nr. 6, p. 431
DK 669.712

V. GHIORDĂNESCU, G. MARINESCU

Reinigungsmethode des Silberchlorids für Kristallauskeimung 456

D. PETREA, C. PĂTROESCU

Untersuchung der spektrophotometrischen Extraktion bei der Reaktion des Au(III) und des Farbstoffs Astrazon Rosa FG 458

H. RUTKOWSKI, J. FLACK

Beiträge zur Analyse hochexplosiver Verbindungen. Die elementaranalytische Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes 471

S. BĂDILESCU, L. TINCU, M. DEJAN

Spektrophotometrische Infrarotmethode für die Kennzeichnung und Analyse einiger triasinischen Herbizide 473

A. ŞERBĂNESCU

Spektrophotmetrische Untersuchung der Reaktion zwischen TL(III) und dem blauen Farbstoff Astrazon B 475

C. RIZESCU, A. LEAHU, FL. TIUTIU

Beiträge zum Reinigungsverfahren des Sparteinsulfats und analytische Untersuchung im Einvernehmen mit den internationalen Qualitätsvorschriften .. 479

D. Ausländer, L. Oniţiu, A. Ciupe: **Zusammendrückbarkeit wässriger Lösungen einiger Halogene. V. Fromide alkalischer Metalle**

Es wurde die adiabatische Zusammendrückbarkeit wässriger Lösungen von alkalischen Bromiden durch die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in diesen Lösungen berechnet. Dabei wurde die Abhängigkeit der Zusammendrückbarkeit von Temperatur und Konzentration, sowie der Einfluss verschiedener Ione auf diese Grössen verfolgt. Die beobachteten Veränderungen wurden durch die Veränderungen des Assoziationsgrades des Wassers infolge der Temperaturerhöhung und der Ioneneinführung erklärt.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 6, p.436
DK 546.32'141:532.12

L. Badea: **Mathematisches Modell für die Berechnung der Materialbilanz chemischer Systeme mit komplexem Rückumlauf**

Das entwickelte mathematische Modell kann für die Berechnung der Materialbilanz eines chemischen Prozesses mit komplexen Rückumlauf verwendet werden und zwar: Rückumlauf des unverbrauchten und nicht umgewandelten Rohstoffes, der während des Prozesses anfallenden Nebenrohstoffe und der nicht umgewandelten Nebenrohstoffe. Voraussetzung ist die Kenntnis der Zuflussmenge frischer Rohstoffe in den Prozessablauf, der Umwandlungsausbeute bei einem Rohstoffdurchgang und der Rückgewinnungsausbeute bei Fertigerzeugnissen. Angenommen wurde ein System, das aus einer Reaktorengruppe und den Trennungsanlagen der betreffenden Reaktionserzeugnissen zusammengesetzt ist. Für die Ermittlung der Gleichungen der Materialbilanz wurde in Betracht gezogen, dass das System des komplexen Rückumlaufs aus *m* Untersystemen gebildet ist (jedes Untersystem entspricht der Umwandlung eines Rohstoffs) und dass beim n-ten Durchgang des unverbrauchten Rohstoffs durch das System ein stationärer Prozess stattfindet. Der Verfasser legt auch die mathematschen Beziehungen für die Auswahl der Optimalvariante der Materialbilanz dar, die durch dynamische Programmierung ermittelt wird. Für jedes Prozesstadium wurde der maximale Gewinn als eine Differenz zwischen dem Wert der eingegangenen und ausgetretenen Erzeugnissen ausgedrückt, wobei die betreffenden Gestehungskosten und der Wert des im vorangehenden Stadium erzielten Gewinns in Betracht gezogen wurden.

Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 6, p. 439
DK 66.012.2.001.57

SOMMAIRE

U. ZINTZ, M. NICOLAU

L'utilisation des modèles mathématiques pour déterminer les paramètres optimums dans la synthèse de l'acrylate d'éthyle 409

G. VASILIU, I. BACIU

La synthèse de certains dérivés 1-monosubstitués du dibenz-p-dioxyne .. 413

T. RĂDULESCU, H. D. SCHELL, L. SCOLNIC

La synthèse du diiodure et du dichlorure de 1,4-bis-(p-triméthylammoniumphenylamino)-anthraquinone 416

F. BRODMAN, P. GHEORGHE,
F. JOHAN, A. SĂVULESCU

Colorant bleu anthraquinonique de dispersion. Contribution à la synthèse. Etude concernant les produits principaux et secondaires de réaction 418

C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ,
L. FLORU, E. T. FRANK

La synthèse du 2-amino-6-(B-hydroxyéthylesulfonil)benzthiazol et de certains colorants dérivés 424

I. IONESCU, D. TURTOI:

La purificaton avancée pe l'azntate basique de bismuth sur la base de ses propriétés anioniques .....

U. Zintz, N. Margareta: **L'utilisation des modèles mathématiques pour déterminer les par mètres optimums dans la synthèse de l'acrylate d'éthyle**

L'article discute l'utilisation des modèles mathématiques pour déterminer les paramètres optimums dans la synthèse de l'acrylate d'éthyle. Le but poursuivi est d'obtenir une conversion maximum, en fonction de la variation des paramètres indépendants: rapport molaire, température, temps de réaction et concentration du catalyseur. Les expériences ont été effectuées conformément à des programmations statistiques.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 403
C.D. 547.391.1' 212.081.57

G. Vasiliu, I. Baciu: **La synthèse de certains dérivés 1-monosubstitués du dibenz-p-dioxyne**

On présente les synthèses de certains dérivés du dibenz-p-dioxyne avec le groupement fonctionnel en position 1, parmi lesquels les 1-chlorméthyl- et 1-formyl-dérivés. Ces substances ont été obtenues autant pour comparer leurs propriétés à celles des isomères 2-substitués obtenus antérieurement, qu'en raison des multiples possibilités de transformation en des composés importants du point de vue théorique et pratique.

Rev. Chim., 24, nr. 6, 1973, p. 413
C.D. 668.81

T. Rădulescu, H. D. Schell, L. Scolnic: **La synthèse du diiodure et du dichlorure de 1,4-bis-(p-triméthylammoniumphénylamino)-anthraquinone**

On décrit la synthèse et les propriétés du diiodure et du dichlorure de 1,4-bis-(p-triméthyl-ammoniumphényle-amino)-anthraquinone, sels quaternaires d'ammonium intensément colorés en bleu foncé. Des tests pharmacologiques préliminaires effectués sur des grenouilles ont indiqué que les produits ont une action curarisante.

Rev. Chim., 24, nr. 6, 1973, p. 416
C.D. 547.673.1' 113.1

A. RUSSU, M. DIMA

Considérations sur les transformations hydrothermiques de l'alumine 431

D. AUSLÄNDER, L. ONIȚIU, A. CIUPE

La compressibilité des solutions aqueuses de certaines halogénures. Les bromures des métaux alcalins 436

L. BADEA

Modèle mathématique pour calculer le bilan de matériaux des systèmes chimiques aux recycles complexes 439

W. KRAFT, S. ENCULESCU, E. KRAFT

Nomogrammes appliqués au calcul de la capacité de production 446

O. RADOVICI, C. VASS, I. SOLACOLU

L'influence du *pH* sur les caractéristiques d'un bain de cuivrage luisant à base de pyrophosphate..... 454

T. BADEA, R. ANDONE

L'action des inhibiteurs « Sintam 58 » sur la corrosion de l'acier carbone en solutions de H_2SO_4 et HCl..... 459

CHIMIE ANALYTIQUE

G. STĂNESCU, A. SOARE

Méthode spectrophotométrique en I.R. pour le dosage de certains herbicides thiolcarbamiques 463

V. GHIORDĂNESCU, G. MARINESCU

Méthode de purification du chlorure d'argent pour des croissances de cristaux 466

D. PETREA, C. PĂTROESCU

Etude de l'extraction spectrophotométrique de la réaction entre Au(III) et le colorant Astrazon Rosa FG 468

H. RUTKOWSKY, J. FLACK

Contribution à l'analyse des substances détonantes. Détermination du carbone et de l'hydrogène par la technique de l'analyse élémentaire 471

S. BĂDILESCU, L. TINCU, M. DEJAN

Méthodes spectrophotométriques en I.R. pour caractériser et analyser certains herbicides triaziniques 473

A. ȘERBĂNESCU

Etude spectrophotométrique de la réaction entre TL(III) et le colorant bleu Astrazon B. 475

C. RIZESCU, A. LEAHU, FL. TIUTIU

Contributions au procédé de purification du sulfate de spartéine et étude analytique suivant les méthodes comprises dans les normes internationales de qualité.. 479

I. Ionescu, D. Turtoi: **La purification avancée de l'azotate basique de bismuth sur la base de ses propriétés anionitiques**

La purification de l'azotate basique de bismuth de qualité p.a. et pharm. sous les limites prévues par les ions chlore constitue une difficulté technologique. Sur la base des propriétés d'échange anionique de l'azotate basique de bismuth, établies par les auteurs, on a étudié l'élimination des impuretés des ions de chlore par échange anionique avec des solutions d'acide azotique, azotate de sodium, potassium et ammonium. Les résultats de laboratoire et les essais à l'échelle industrielle permettent de conclure que le procédé étudié est efficace et qu'il peut être appliqué.

Rev. Chim. **24**, nr. 6, 1973, p. 427
C.D. 546.873.175: 66.067

A. Russu, M. Dima: **Considérations sur les transformations hydrothermiques de l'alumine**

On a étudié l'influence du traitement hydrothermique sur les caractéristiques structurales et texturales de certaines alumines trihydrate du type hydrargilique, obtenues par décomposition des solutions concentrées d'aluminate de sodium, suivant le procédé Bayer, ainsi que d'une alumine du type monohydrate à excès d'eau, obtenue par précipitation à partir d'une solution d'azotate d'aluminium et d'hydroxyde d'ammonium.

Après le traitement hydrothermique, on a déterminé: la teneur en eau de structure, la surface spécifique et la composition de phase.

L'étude effectuée a abouti à la conclusion que l'organisation de la structure de l'alumine vers la forme de boehmite bien cristallisé est principalement conditionnée par la valeur de la température d'autoclavage C'est ainsi que des épreuves à composition de phase différente, maintenues dans des conditions hydrothermiques à des tempêratures de 300°C durant quelques heures, se transforment en alumine du type boehmitique, bien cristallisée, aux gros cristaux et surface spécifique réduite, conclusion importante pour les études ayant pour but d'obtenir des alumines possédant certaines propriétés catalytiques.

Rev. Chim., 24, nr. 6, 1973. p. 431
C.D. 669.712

D. Ausländer, L. Oniţiu, A. Ciupe: **La compressibilité des solutions aqueuses de certaines halogénures. V. Les bromures des métaux alcalins**

On a calculé la compressibilité adiabatique des solutions aqueuses de bromures alcalins à partir de mesurages de la vitesse de propagation de l'ultrason dans ces solutions.

On a étudié la dépendance de la compressibilité de la température et de la concentration, ainsi que l'influence des différents ions sur ces grandeurs. Les variations observées ont été expliquées par les modifications produites sur le degré d'association de l'eau, autant par augmentation de température que par l'introduction d'ions.

Rev. Chim., 24, nr. 6, 1973, p. 436
C.D. 546.32' 141! 532.12

L. Badea : **Modèle mathématique pour calculer le bilan de matériaux des systèmes chimiques aux recycles complexes**

Le modèle mathématique élaboré peut être utilisé pour calculer le bilan de matériaux d'un processus chimique aux recycles complexes, à savoir: recycle de matière première fraîche, non transformée, de matières premières secondaires résultées du processus et de matières premières secondaires non transformées, en connaissant le débit de matière première fraîche qui alimente le processus, les rendements de transformation à un passage des matières premières et les rendements de récupération des produits finis.

On a considéré un système formé d'un groupe de réacteurs et les installations de séparation des produits de réaction respectifs. Pour établir les équations du bilan de matériaux, on a considéré que le système, aux recycles complexes est formé de *m* sous-systèmes, chaque sous-système correspondant à la transformation d'une matière première et que, au passage *n* de la matière première fraîche par le système, le processus est stationnaire.

On présente aussi les relations mathématiques requises pour choisir la variante optimum de bilan de matériaux établie par programmation dynamique.

Pour chaque stade du processus, le bénéficie maximum a été exprimé comme une différence entre la valeur des produits entrés et celle des produits sortis, en tenant compte des coûts de fabrication respectifs et de la valeur du bénéficie du stade antérieur.

Rev. Chim., 24, nr. 6, 1973, p. 439
C.D. 66.012.2.002.57

Destinate piețelor cu
SISTEM METRIC !

Pompe La Bour Eurochem conform DIN 24256

Prin noua serie de pompe Eurochem, British La Bour vine în întîmpinarea cererii din ce în ce mai mari a uzinelor chimice europene.
Pompa Eurochem este o pompă de aspirație cu o singură treaptă, realizată integral în sistem metric, care poate fi livrată atît cu rotor deschis, cît și cu rotor închis. Soluția constructivă, adoptată pentru carcasa spirală, permite înlocuirea tuturor organelor de lucru, fără a deranja legăturile la conducte. Caracteristica primordială a pompelor Eurochem este rezistența lor deosebită la agenții chimici, oferindu-se o gamă extinsă de materiale de construcție. Gama de debite ajunge pînă la 700 m^3/h, la înălțimi de ridicare de 145 m. Pompele sînt proiectate pentru temperaturi de pînă la 300°C și presiuni de pînă la 25 atmosfere.

Rugăm solicitați informații suplimentare

La Bour PUMPS

British LaBour Pump Company Limited Denington Estate, Wellingborough, Northants, NN8 2QL England.
Tel: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Cables: LaBOUPUMP WBORO

P4240

PUBLICOM

Ute Zintz şi Margareta Nicolau

Utilizarea modelelor matematice la determinarea parametrilor optimi în sinteza acrilatului de etil

Dezvoltarea impetuoasă pe care industria chimică a luat-o în ţara noastră reclamă sinteza unor produse chimice noi, prin tehnologii economice, care să asigure valorificarea materiilor prime din ţară, precum şi să pună la dispoziţia economiei naţionale produse cu calităţi superioare, competitive cu cele din import.

Pe această linie se înscrie şi sinteza acrilatului de etil prin esterificarea directă a acidului acrilic cu alcool etilic. Sinteza se face în condiţiile folosirii unui catalizator adecvat, stabilit în urma unor studii preliminare.

S-au ales drept parametri, în funcţie de care să se urmărească procesul de sinteză:

1) raportul molar între reactanţi (acid acrilic/alcool etilic);

2) temperatura de lucru;

3) timpul de reacţie;

4) concentraţia de catalizator (faţă de amestecul de reacţie).

Procesul s-a condus în condiţiile în care să se poată urmări evoluţia în timp a conversiei unui reactant în funcţie de parametrii menţionaţi anterior.

În vederea stabilirii parametrilor optimi de sinteză (conversie ridicată a reactantului principal), s-au efectuat experimentările după un program matematic constînd, pentru început, dintr-un sistem factorial cu patru parametri la două niveluri [2—4], urmărindu-se prin aceasta obţinerea unui model matematic de gradul I:

$$y = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_2 + A_3 x_3 + A_4 x_4$$

pentru conversie, într-o regiune a parametrilor stabilită prin experimentări preliminare.

Cu codificarea variabilelor independente date în tabela 1, programul experimental este cel expus în tabela 2, care conţine în coloana y rezultatele experimentale, referitoare la conversia reactantului principal.

Tabela 1

CODIFICAREA VARIABILELOR INDEPENDENTE

Valori reale / valori codificate	x_1 acid acrilic/ alcool	x_2 temp. °C	x_3 timp h	x_4 concentraţie catalizator, %
—1	0,250	85	3	0,5
0	0,375	90	3,5	0,75
1	0,500	95	4	1

Tabela 2

PROGRAMUL EXPERIMENTAL FACTORIAL

Exp. Nr.	x_1	x_2	x_3	x_4	y
1	—1	—1	—1	—1	57,62
2	+1	—1	—1	—1	55,32
3	—1	+1	—1	—1	58,50
4	—1	—1	+1	—1	60,89
5	—1	—1	—1	+1	65,87
6	+1	+1	—1	—1	56,41
7	—1	+1	+1	—1	61,73
8	—1	—1	+1	+1	72,31
9	+1	—1	+1	—1	60,73
10	+1	—1	—1	+1	64,45
11	—1	+1	—1	+1	70,06
12	—1	+1	+1	+1	72,61
13	+1	—1	+1	+1	66,11
14	+1	+1	—1	+1	63,26
15	+1	+1	+1	—1	61,59
16	+1	+1	+1	+1	67,02
17	0	0	0	0	66,50
18	0	0	0	0	65,87
19	0	0	0	0	64,98
20	0	0	0	0	67,13

Coeficienţii modelului matematic sînt calculaţi în tabela 3, care cuprinde şi analiza dispersională.

În continuare, rezultatele se supun la testul global de semnificaţie, care se va face comparînd dispersia reziduală cu estimaţia dispersiei erorii experimentale prin testul F i s h e r [1]. Din experienţele repetate:

exper. nr.	y
1	66,50
2	65,87
3	64,98
4	67,13

se obţine:

$$\bar{y} = 66{,}12$$

şi:

$s_1^2 = 0{,}8422$ estimaţia dispersiei erorii experimentale la 3 grade de libertate.

Se calculează valoarea:

$$F_{9;3} = \frac{3{,}9976}{0{,}8422} = 4{,}747$$ care comparată cu valoarea

Tabela 3

ANALIZA DISPERSIONALĂ

Efectul	$\sum xy$	$\sum x^2$	Coeficient	Termen în suma pătratelor	Grade de libertate
mediu	1278,96	20	63,9480	81786,9341	1
x_1	—24,70	16	—1,5437	38,1306	1
x_2	7,88	16	0,4925	3,8809*	1
x_3	31,50	16	1,9687	62,0156	1
x_4	68,90	16	4,3062	296,7006	1
x_1x_2	—4,54	16	—0,2837	1,2882*	1
x_1x_3	0,52	16	0,0325	0,0169*	1
x_1x_4	—15,32	16	—0,9575	14,6689*	1
x_2x_3	—2,06	16	—0,1287	0,2652*	1
x_2x_4	0,54	16	0,0337	0,0182*	1
x_3x_4	—2,68	16	—0,1675	0,4489*	1
Rezidual				35,9783	9
Total				82240,3464	20

tabelată [1] a variabilei Fisher la pragul de semnificație 0,05

$F_{9;3} = 8,82$ arată că modelul în ansamblu este semnificativ.

Analiza dispersională efectuată asupra termenilor elimină pe rînd efectele x_1x_3, x_2x_4, x_2x_3, x_3x_4, x_1x_2, fapt care dovedește că suprafața de răspuns nu prezintă o curbură pronunțată în vecinătatea punctului central ales.

Nesemnificativă este, de asemenea, contribuția termenului în x_2.

Noul rezidual va fi:

$L' = 41,8966$ cu 15 grade de libertate.

Testăm termenul în x_1x_4:

$F_{1;15} = 5,2518 > F_{1\,15} = 4,54$ la pragul 0,05

$< F_{1\,15} = 8,68$ la pragul 0,01

Termenul este, deci, de semnificație îndoielnică și îl includem în rezidual. Termenii rămași sînt puternic semnificativi și modelul matematic va fi:

$$y = 63,95—1,54\ x_1 + 1,97\ x_3 + x_4 \cdot 4,31$$

O primă concluzie este lipsa de semnificație la nivelul considerat al contribuției temperaturii, care se va fixa în continuare în punctul central.

Aplicîndu-se în căutarea optimului metoda B o x-W i l s o n [2], [4], s-au plasat următoarele puncte experimentale pe direcția liniei de cea mai mare pantă [2,4], dată de relația:

$$\frac{\Delta x_1}{-1,544} = \frac{\Delta x_3}{1,969} = \frac{\Delta x_4}{4,306}$$

Din motive de ordin economic și tehnologic, s-a fixat:

$$\Delta x_4 = 0,5$$

de unde rezultă:

$$\Delta x_1 = —0,179$$

$$\Delta x_3 = \quad 0,229$$

Tabela 4 cuprinde seria de experiențe, conform metodei enunțate.

Din examinarea rezultatelor ilustrate și în diagrama prezentată în figura 1 se vede că ultimul punct conve-

Tabela 4

PROGRAMUL EXPERIMENTAL CORESPUNZĂTOR LINIEI DE CEA MAI MARE PANTĂ

Exp. nr.	x_1	x_3	x_4	y calculat după model	y experimental
1	0	0	0	63,95	66,12
2	—0,179	0,229	0,5	66,83	66,88
3	—0,358	0,458	1,0	69,71	72,70
4	—0,537	0,687	1,5	72,59	74,83
5	—0,716	0,916	2,0	75,47	78,40
6	—0,895	1,145	2,5	78,35	78,26
7	—1,074	1,374	3,0	81,23	78,43

nabil este 5; observîndu-se din experimentări influența deosebită a creșterii concentrației catalizatorului asupra conversiei, pe de o parte, iar pe de altă parte o variație peste punctul 5 al raportului molar, nefiind

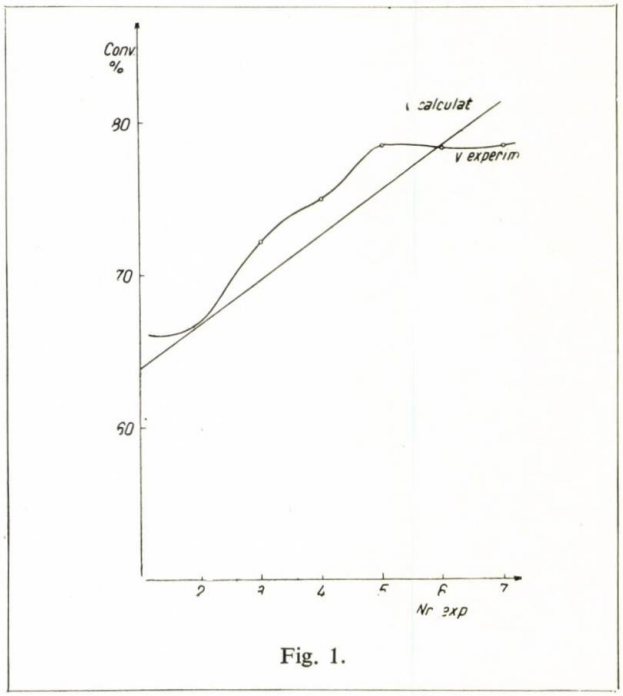


Fig. 1.

Tabela 5

	x_1 real	x_3 real	x_4 real
Exp. 5	0,287	3,96	1,25
Noul punct central	0,287	3,96	4,00

Tabela 6

CODIFICAREA VARIABILELOR INDEPENDENTE

Valori codificate / Valori reale	−1,353	−1	0	1	1,353
x_1 acid acrilic alcool	0,347	0,331	0,287	0,243	0,227
x_3 timpul, h	3,28	3,46	3,96	4,46	4,64
x_4 concentrația catalizator, %	1,29	2,00	4,00	6,00	6,71

Tabela 7

PROGRAMUL EXPERIMENTAL CENTRAL COMPUS

Exp. nr.	x_1	x_3	x_4	y
1	−1	−1	−1	67,28
2	+1	−1	−1	70,14
3	−1	+1	−1	68,13
4	−1	−1	+1	76,43
5	+1	+1	−1	71,08
6	+1	−1	+1	80,32
7	−1	+1	+1	76,88
8	+1	+1	+1	80,91
9	0	0	0	79,52
10	0	0	0	80,16
11	0	0	0	79,71
12	−1,353	0	0	77,34
13	1,353	0	0	81,14
14	0	−1,353	0	78,92
15	0	+1,353	0	79,83
16	0	0	−1,353	69,70
17	0	0	+1,353	85,53

economică, iar creșterea timpului peste valoarea corespunzătoare aceluiași punct implicînd pericolul polimerizării, s-au fixat parametri x_1 și x_3 la valorile experienței 5, mărindu-se în continuare doar concentrația catalizatorului [2]. S-a ajuns astfel la un nou punct, în jurul căruia, pentru localizarea precisă a optimului se va practica un program experimental central compus [2, 3], ce va permite calculul unui model de gradul II:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{34}x_3x_4 + a_{11}x_1^2 + a_{33}x_3^2 + a_{44}x_4^2$$

Tabela 5 cuprinde punctul experimental 5 și noul punct central.

Tabelele 6 și 7 dau, respectiv, noua codificare a variabilelor independente și programul experimental.

Datele experimentale sînt prelucrate în tabela 8, care cuprinde și analiza dispersională.

Testul global de semnificație se va desfășura cu ajutorul experiențelor repetate:

exper. nr.	y
1	79,52
2	80,16
3	79,71
4	78,50

de unde $\bar{y} = 79,47$
și:

$$s_1^2 = 0,492 \text{ cu 3 grade de libertate.}$$

Dispersia reziduală va fi:

$$s^2 = \frac{L}{7} = 4,0198 \text{ cu 7 grade de libertate}$$

Se calculează constanta Fisher:

$$F_{7;3} = 8,16 < F_{7;3} = 8,35 \text{ tabelat la 0,05}$$

deci, modelul în ansamblu se acceptă.

Analiza dispersională

După includerea în rezidual a termenilor nesemnificativi, obținem noul rezidual
$L' = 30,1865$ cu 11 grade de libertate.

Tabela 8

ANALIZA DISPERSIONALĂ

Efectul	Σxy	Σx^2	Coeficient	Termen în suma pătratelor	Grade de libertate
mediu	1303,02	17	76,6482	99874,1836	1
x_1	18,8714	11,66	1,6185	30,5428	1
x_3	4,0612	11,66	0,3483	1,4145*	1
x_4	59,3278	11,66	5,0881	301,8686	1
x_1x_3	0,2300	8	0,0287	0,0066*	1
x_1x_4	2,1100	8	0,2637	0,5565*	1
x_3x_4	−0,7500	8	−0,0939	0,0703*	1
x_{11}	−12,5248	6,705	−1,8680	23,3962	1
x_{33}	−12,0304	6,705	−1,7942	21,5856	1
x_{44}	−18,4756	6,705	−2,7555	50,9093	1
Rezidual				28,1386	7
TOTAL				100332,6726	17

În continuare, termenul cu contribuția cea mai mică în suma pătratelor va fi x_3^2. Se calculează:

$$F_{1;11} = \frac{\frac{21,5856}{30,1865}}{11} = 7,866 > F_{1;11} = 4,84 \text{ tabelat în tabelele Fisher la } 0,05$$

Termenul este, deci, semnificativ și, împreună cu el, toți ceilalți rămași. Modelul matematic de gradul II va fi, deci:

$$y = a_0 + 1,62x_1 + 5,09x_4 - 1,87x_1^2 - 1,79x_3^2 - 2,76x_4^2$$

unde:

$$a_0 = \frac{\Sigma y}{N} - \frac{\Sigma x_1^2}{N} \cdot a_{11} - \frac{\Sigma x_3^2}{N} \cdot a_{33} - \frac{\Sigma x_4^2}{N} \cdot a_{44}$$

adică:

$$a_0 = 81,05$$

deci:

$$y = 81,05 + 1,62\,x_1 + 5,09\,x_4 - 1,87\,x_1^2 - 1,79\,x_3^2 - 2,76\,x_4^2$$

Pentru localizarea optimului se va calcula punctul extrem:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial x_4} = 0 \end{cases} \Longleftrightarrow \begin{cases} 1,62 - 3,74x_1 = 0 \\ -3,58\,x_3 = 0 \\ 5,09 - 5,52\,x_4 = 0 \end{cases} \Longleftrightarrow \begin{cases} x_1 = 0,43 \\ x_3 = 0 \\ x_4 = 0,92 \end{cases}$$

Natura extremului

Se observă că forma pătratică din membrul doi este negativ definită și în punctul de extrem vom avea, deci:

$y - y_{extr} < O$ relație ce definește un punct de maxim.

Se obține:

$y_{max} = 83,75$ (calculat după model)

Se recomandă, deci, pentru obținerea unei conversii maxime următoarele valori ale parametrilor independenți.

Tabela 9

PARAMETRI OPTIMI PENTRU CONVERSIE

x_1		x_3		x_4	
codific.	real	codific.	real	codific.	real
0,43	0.268	0	3,96	0,92	5,84

deci:

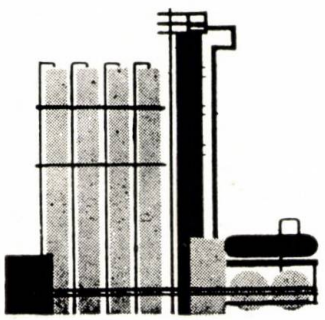
x_1 = 1/3,733 acid acrilic/alcool;
x_2 = 90°C;
x_3 = 3h 58';
x_4 = 5,84%.

Cu valorile parametrilor indicate de model s-au efectuat experimentările de sinteză a acrilatului de etil, care au condus la o conversie medie de 83,85, foarte apropiată de cea calculată după modelul matematic.

Cercetarea experimentală a procesului de sinteză, conform programului matematic anterior prezentat, a condus la un material informațional bogat, după un număr redus de experimentări, făcîndu-se economie de materii prime și timp de cercetare.

Bibliografie

1. Udny Yule, G. și Kendall, M. G.: Introducerea în teoria statisticii, București, 1969, p. 506–507; 685–687.
2. Joffe, I. I. și Pismen, L. M. Cataliza eterogenă în ingineria chimică, București, 1967.
3. Șerban, Gh., Panaitescu, Gh., și Gheian, I.: Studii și cercetări de chimie, nr. 3, 1967.
4. Glück A. Metode matematice în industria chimică, București, 1971, p. 150–164.



G. Vasiliu şi I. Baciu

SINTEZA UNOR DERIVAŢI 1-MONOSUBSTITUIŢI AI DIBENZ-*p*-DIOXINULUI

Reacţiile de substituţie electrofilă a dibenz-*p*-dioxinului au loc exclusiv în poziţia 2 [1—7]. Din aceste motive, majoritatea compuşilor monosubstituiţi, sintetizaţi din această clasă, conţin gruparea funcţională în această poziţie. Metalarea dibenz-*p*-dioxinului are loc în poziţia 1 şi prezintă un interes deosebit, deoarece dă posibilitatea obţinerii unor derivaţi 1-substituiţi, greu de obţinut prin alte metode.

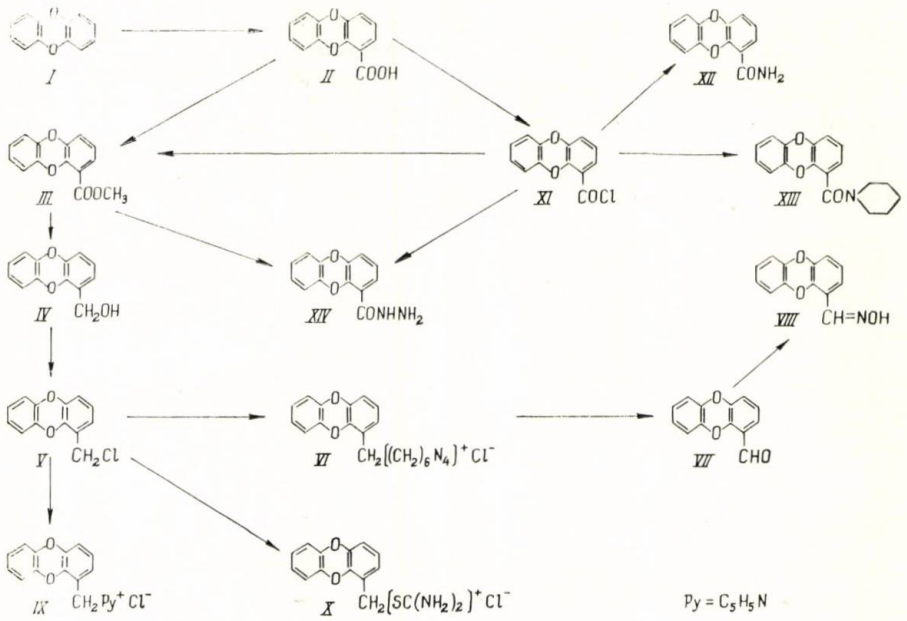
Pornind de la aceste considerente, autorii au reluat cercetările lui G i l m a n şi colab. [1, 8] referitoare la reacţia de metalare a dibenz-*p*-dioxinului, reuşind să obţină, după carbonatarea compusului metalat, acidul dibenz-*p*-dioxin-1-carboxilic (II), cu un randament mult îmbunătăţit (31%) faţă de cel descris în literatură (16%) [8].

De la acest acid au sintetizat, aplicînd metode clasice, o serie de derivaţi ai dibenz-*p*-dioxinului, în care gruparea funcţională se află în poziţia 1 (schema 1) atît pentru a compara proprietăţile acestor compuşi cu cele ale izomerilor lor 2-substituiţi sintetizaţi anterior, cît şi datorită multiplelor posibilităţi de transformare a acestor derivaţi în compuşi importanţi din punct de vedere practic şi teoretic.

În acest scop, a fost esterificat acidul dibenz-*p*-dioxin-1-carboxilic (II), iar esterul metilic (III) obţinut a fost redus cu hidrură de litiu şi aluminiu la 1-hidroximetildibenz-*p*-dioxin (IV). Transformarea compusului IV în 1-clorometildibenz-*p*-dioxin (V) a fost realizată cu ajutorul clorurii de tionil. Sinteza 1-formildibenz-*p*-dioxinului (VII) a devenit din acest moment accesibilă prin aplicarea reacţiei Sommellet; 1-formilderivatul (VII) a fost caracterizat prin transformarea în oxima corespunzătoare (VIII). În spectrul IR, banda caracteristică $\nu_{C=O}$ apare la 1 690 cm^{-1}.

Plecînd de la 1-clorometildibenz-*p*-dioxin (V), au mai fost sintetizate sărurile de piridiniu (IX) şi de tiouroniu (X).

Acidul II, prin tratare cu clorură de tionil în mediu de benzen anhidru, a condus la clorura acidă respectivă (XI), care a fost transformată apoi în amida XII, piperidilamida XIII şi hidrazida XIV. Aceasta din urmă a fost sintetizată şi prin tratarea esterului metilic III cu hidrat de hidrazină (100%). Punctul de topire mixt al substanţei XIV, obţinut pe cele două căi, nu a prezentat depresiune.



Principalele constante fizice şi rezultatele analizei elementare a compuşilor sintetizaţi sînt trecute în tabela 1.

În concluzie, în prezenta lucrare sînt prezentate sintezele a 11 compuşi noi (IV—XIV) 1-monosubstituiţi, din clasa dibenz-*p*-dioxinului, printre care 1-clorometil - şi 1-formilderivaţii. Spectrele IR confirmă structura acestora.

Tabela 1

Compusul	Rd. %	t·t°C	Spectru IR cm^{-1}	Analiză elementară	
				calculat, %	găsit, %
II	31	210—211	$\nu_{C=O}$ (acid) 1700 ν_{OH} ... 3440	C: 68,42 H: 3,50	C: 68,56 H: 3,58
III	89	84—85	$\nu_{C=O}$ 1725	—	—
IV	67	113—114	ν_{OH} 3420	C: 72,89 H: 4,62	C: 72,65 H: 4,82
V	12	94—96	ν_{C-O-C} 1312	C: 67,09 H: 3,87	C: 66,74 H: 4,16
VI	43	193—194	—	N: 15,03	N: 14,91
VII	14	111—112	$\nu_{C=O}$ 1690	C: 73,58 H: 3,80	C: 73,89 H: 4,17
VIII	71	181—182	—	N: 6,16	N: 6,24
IX	88	212—214	—	N: 4,49	N: 4,62
X	76	231—233	—	N: 9,07	N: 9,19
XI	64	101—103	$\nu_{C=O}$ 1780	—	—
XII	87	237—239	$\nu_{C=O}$ 1655	N: 6,14	N: 6,27
XIII	61	134—136	—	N: 4,74	N: 4,63
XIV	84	205—206	$\nu_{C=O}$ 1645	N: 11,57	N: 11,68

Partea experimentală

Obținerea acidului dibenz-p-dioxin-1-carboxilic (II)

Într-un balon de 1 l prevăzut cu agitator mecanic, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent, se introduc — în atmosferă de azot — 80 ml eter etilic anhidru și 7,35 g litiu metalic. Sub agitare, se picură treptat, timp de 1,5 ore, 78 g brombenzen dizolvat în 250 ml eter etilic anhidru. După adăugarea întregii cantități de brombenzen, se încălzește la reflux, pe baie de apă, încă o oră. Fenil-litiu rezultat se transvazează — sub atmosferă de gaz inert — în pîlnia de picurare a unei instalații formate dintr-un balon de 2 l, prevăzut cu refrigerent ascendent, tub de $CaCl_2$ și agitator mecanic, instalație în care s-au introdus în prealabil 92 g dibenz-*p*-dioxin dizolvate în 800 ml eter etilic anhidru. Sub agitare energică și, bineînțeles, tot în atmosferă de gaz inert, se picură timp de 1/2 oră soluția de fenil litiu. După terminarea adăugării, se încălzește la reflux amestecul de reacție, timp de 5 ore. După răcirea balonului cu gheață și apoi cu zăpadă carbonică în acetonă, se adaugă 1-litiu-dibenz-*p*-dioxinul rezultat, peste un terci de zăpadă carbonică în eter. Se lasă la nișă pînă a doua zi, după care se evaporă la sec pe baie de apă. Reziduul solid se reia de mai multe ori cu apă fierbinte, se filtrează pe filtru cutat și soluție apoasă, se acidulează cu acid clorhidric 15%. Precipită acidul dibenz-*p*-dioxin-1-carboxilic, care se filtrează și se recristalizează din acid acetic-apă (1: 1).

Sinteza eterului metilic al acidului dibenz-p-dioxin-1-carboxilic (III)

Se introduc 20 g acid II în 300 ml alcool metilic absolut și se barbotează timp de 1,5 ore un curent de HCl gazos. Se lasă la temperatura camerei 4 ore. Precipită esterul metilic sub formă de paiete alb-argintii; se filtrează și se spală pe filtru cu puțin alcool metilic. Soluția metanolică se concentrează la 1/3 din volumul inițial, obținîndu-se o nouă cantitate de ester metilic. Se recristalizează din alcool metilic. Același produs s-a obținut și la tratarea a 0,5 g clorură acidă XI cu 10 ml alcool metilic. Punctul de topire mixt nu a dat depresiune.

Sinteza 1-hidroximetildibenz-p-dioxinului (IV)

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator mecanic, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent, se introduc 3 g hidrură de litiu și aluminiu și 50 ml eter etilic anhidru. Timp de aproximativ $1^1/_2$ ore

se adaugă, sub agitare, prin pîlnia de picurare, o soluție de 13 g ester III în 600 ml eter etilic anhidru. Se refluxează apoi amestecul de reacție încă 1 oră, după care se descompune cu o soluție de NaOH 10%. Se separă stratul eteric, se spală de mai multe ori cu apă și se usucă pe sulfat de magneziu anhidru. După îndepărtarea eterului, se obține un produs alb sidefiu. t.t. = 113—114°C (din eter). Randament = = 11 g.

Sinteza 1-clorometildibenz-p-dioxinului (V)

Se introduc 9 g alcool IV în 200 ml benzen anhidru și se adaugă 3 ml clorură de tionil. Se refluxează pe baie de apă 6 ore. După îndepărtarea a 150 ml de benzen, se obține un produs solid care se recristalizează din benzină de extracție. Produs alb, cu t.t. = 94—96°C. Randament = 7,8 g.

Sinteza 1-formildibenz-p-dioxinului (VII)

Se refluxează timp de 2 ore un amestec format din 5 g 1-clorometildibenz-*p*-dioxin (V) și 4 g urotropină în 75 ml cloroform anhidru. După aproximativ 15 min de încălzire, apare un precipitat alb. În final, produsul de reacție se răcește și se filtrează pe pîlnie Büchner sarea de urotropiniu formată (VI). Randament = = 3,2 g t.t. = 193—194°C. Se adaugă la 3 g compus VI 40 ml soluție de acid acetic-apă (1: 1), adusă în prealabil la un *p*H = 3—3,5, cu o soluție diluată de NaOH, și se încălzește la reflux timp de 2 ore. Se lasă la temperatura camerei 40 de ore, după care se filtrează produsul solid format. Randament = = 0,8 g. Prin diluarea soluției de acid acetic se mai obțin încă 0,5 g produs. Aldehida brută se dizolvă în alcool metilic și se tratează cu o soluție saturată de bisulfit de potasiu. În scurt timp, precipită combinația bisulfitică, care se filtrează și se spală pe filtru cu alcool metilic și apoi cu eter. Combinația bisulfitică se tratează cu o soluție diluată de HCl. Se lasă la temperatura camerei 2 ore (timp în care se observă degajarea bioxidului de sulf). Se filtrează aldehida și se spală bine cu apă. t.t. = 111—112°C (din benzină de extracție). Cu H_2SO_4 conc. dă o coloratie roșu-violet.

Sinteza clorurii de 1-(piridinometil) dibenz-p-dioxin (IX)

Se tratează la temperatura camerei 0,2 g clorometilat (V) cu 2 ml piridină anhidră. După 15—20 min, apare un precipitat alb. Se lasă să stea în continuare la temperatura camerei 24 de ore. Se adaugă peste masa de cristale formată 5 ml benzen anhidru și se filtrează produsul alb, cristalin, obținut.

Randament = 0,26 g. t.t. = 212—214°C.

Sinteza clorurii de S-(1-dibenz-p-dioxinometil) izotiouroniu (X)

Se încălzește la reflux slab, timp de 2 ore, un amestec format din 1 g clorometilat (V), 0,32 g tiouree și 60 ml acetonă anhidră. Din amestecul omogen inițial, începe să se depună, după aproximativ 20 min de încălzire, un precipitat alb. În final, se concentrează soluția la jumătate din volumul inițial și se filtrează produsul alb, microcristalin, format. t.t. = = 231—233°C.

Sinteza clorurii acidului dibenz-p-dioxin-1-carboxilic (XI)

Se introduc 4 g acid II în 100 ml benzen anhidru, se adaugă 3 ml clorură de tionil și se încălzește la reflux timp de 5 ore. Se lasă la temperatura camerei 48 de ore, după care se îndepărtează benzenul în vid. Reziduul solid se recristalizează din benzină de extracție.

Sinteza amidei acidului dibenz-p-dioxin-1-carboxilic (XII)

Se tratează 0,5 g clorură acidă XI cu 30 ml soluție concentrată de amoniac și se lasă la temperatura camerei 6 ore. Se filtrează amida rezultată.

Sinteza piperidilamidei acidului dibenz-p-dioxin-1-carboxilic (XIII)

Un amestec de 0,5 g clorură acidă XI și 3 ml piperidină în 25 ml benzen anhidru se încălzește la reflux, pe baie de apă, timp de o oră. Se filtrează la trompă clorhidratul piperidinei format, iar soluția benzenică se evaporă la sec. Reziduul solid se reia cu apă și se recristalizează din alcool etilic.

Sinteza hidrazidei acidului dibenz-p-dioxin-1-carboxilic (XIV)

Se lasă să reacționeze la temperatura camerei, timp de 24 de ore, 0,5 g clorură acidă XI, cu un exces (4 ml) de hidrat de hidrazină 100%, după care se filtrează hidrazida formată și se spală pe filtru cu apă distilată.

Același produs a fost obținut și prin tratarea a 0,5 g ester III cu 2 ml hidrat de hidrazină în mediu alcoolic (30 ml). După 4 ore de încălzire la reflux a amestecului de reacție, urmată de concentrarea soluției alcoolice la 1/2 din volumul inițial, se obțin cristale albe de hidrazină XIV, al cărei punct de topire mixt, cu produsul obținut din clorură acidă, nu a prezentat depresiune.

Bibliografie

1. Gilman, H. și Dietrich, J. J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 1439.
2. Gilman, H. și Dietrich, J. J. Org. Chem. **22**, 1957, p. 1403.
3. Tomita, M. J. Pharm. Soc. Japan, **54**, 1934, p. 891; Chem. Abstr. **31**, 1937, p. 103.
4. Tomita, M. J. Pharm. Soc. Japan, **55**, 1935, p. 1060; Chem. Abstr. **31**, 1937, p. 6661.
5. Vasiliu, G. și Baciu, I. Rev. Chimie, **22**, 1971, p. 6.
6. Vasiliu, G. și Baciu, I. Rev. Chimie, **19**, 1968, p. 706.
7. Vasiliu, G. și Baciu, I. Analele Univ. București, seria chimie XV, 1966, p. 125.
8. Gilman, H. și Struckwisch, C. G. J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1943, p. 1461.

▲ ▲ ▲ ▲

T. Rădulescu, H. D. Schell şi Lora Scolnic

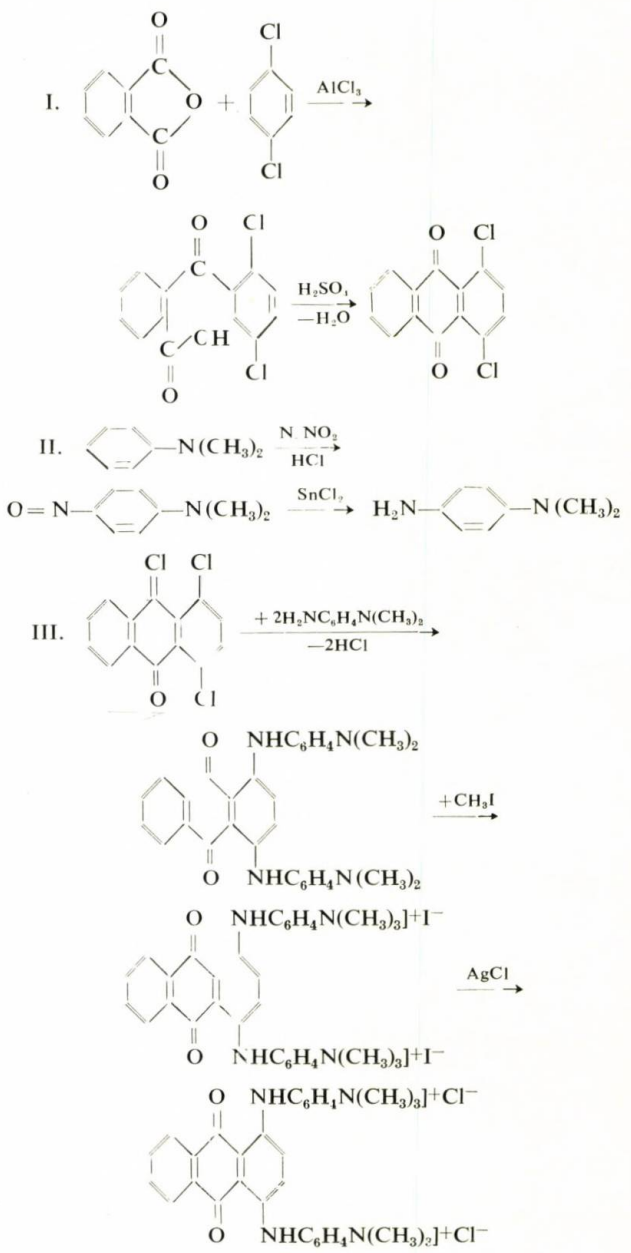
Sinteza diiodurii şi a diclorurii de 1,4-bis-(p-trimetilamoniufenilamino) antrachinonă

Această lucrare se încadrează într-o serie de sinteze legate de obţinerea unor substanţe curarizante trasoare, necesare studierii unor aspecte ale excitabilităţii materiei vii, în general, şi de transmisia neuromusculară, în special. Într-una din lucrările anterioare [1] s-a descris o serie de substanţe de acest gen, şi anume săruri cuaternare de amoniu derivate de la stilben, cu acţiune curarizantă remarcabilă, dotate cu fluorescenţă. În continuarea acestor lucrări, se prezintă două noi săruri cuaternare de amoniu trasoare, derivate de la antrachinonă, de data aceasta colorate puternic în albastru-închis.

Ne-am oprit asupra antrachinonei, deoarece este cunoscut faptul că unii dintre derivaţii ei sînt coloranţi puternici şi folosiţi, de exemplu, la colorarea diferitelor fibre şi a părului [2, 3]. Totodată, s-a ţinut seama şi de faptul că Cavalitto, Soria şi Hoppe [4] au obţinut săruri cuaternare cu o acţiune curarizantă puternică, plecînd de la benzochinonă. Era de aşteptat ca şi sărurile cuaternare de amoniu derivate de la antrachinonă, care conţin nucleul chinonic, să fie puternic colorate şi să posede în acelaşi timp şi efect curarizant. Într-adevăr, produşii obţinuţi de noi sînt intens coloraţi într-un albastru închis şi posedă acţiune curarizantă. Aceşti produşi produc abolirea reflexului de redresare la broască, test efectuat după indicaţiile lui Kensler [5] la o doză de 60 mg/kilocorp.

Metoda utilizată la sinteza sărurilor cuaternare de amoniu amintite a constat, mai întîi, în condensarea anhidridei ftalice cu 1,4-diclorbenzen pentru obţinerea acidului 2′, 5′-diclor-2-benzoilbenzoic şi transformarea acestuia în 1,4-diclorantrachinonă, după indicaţiile lui Phillips [6]. În continuare, se condensează 1,4-diclorantrachinona cu N,N-dimetilamino-*p*-fenilen-diamină, în condiţiile în care Ullmann şi Billig [7] condensează anilina cu acelaşi produs, lucrînd, însă, în atmosferă de azot. Produsul rezultat-1,4-bis-(*p*-dimetilaminofenilamino)-antrachinonă se cuaternizează apoi cu iodura de metil, iar diiodura rezultată se transformă final în diclorura corespunzătoare, prin tratare cu clorură de argint proaspăt preparată.

Schema de reacţie



PARTEA EXPERIMENTALĂ

În vederea obţinerii sărurilor cuaternare de amoniu derivate de la antrachinonă, s-a preparat mai întîi

o serie de produşi intermediari, după indicaţii din literatură, şi anume: acidul 2',5'-diclor-2-benzoilbenzoic [6], 1,4-diclorantrachinonă [6] *p*-nitrozo-N,N-dimetilanilină [8], N,N-dimetilamino-*p*-fenilendiamină [9], 1,4-bis-(*p*-dimetilaminofenilamino)-antrachinonă [7] şi iodura de metil [10].

Diiodura de 1,4-bis-(p-trimetilamoniufenilamino)-antrachinonă

0,5 g 1,4-bis-(*p*-dimetilaminofenilamino)-antrachinonă se încălzesc cu 1,5 ml iodură de metil şi 1,5 ml metanol într-un tub de sticlă închis, timp de 5—6 ore, la 120°C. Se evaporă conţinutul tubului într-o capsulă pe baie de apă şi se macerează reziduul rămas, de cîteva ori, cu acetonă la cald, pentru îndepărtarea eventualelor urme de dimetilaminoderivat necuaternizat. Randamentul obţinut este, practic, egal cu cel teoretic (0,78 g).

Diiodura este insolubilă în acetonă şi eter, greu solubilă în etanol absolut la rece şi la cald, uşor solubilă în etanol diluat şi apă. Din etanol cristalizează în ace scurte, prismatice, de culoare albastru-închis, care se topesc la 253—255°C.

$C_{32}H_{34}O_2N_4I_2$ (760,46) Calculat: N 7,37%; I 33,38%

Găsit: N 7,14%; I 33,16%

Diclorura de 1,4-bis-(p-trimetilamoniufenilamino)-antrachinonă

0,76 g diiodură de 1,4-bis-(*p*-trimetilamoniufenilamino)-antrachinonă se dizolvă în 50 ml etanol 75% şi se refluxează împreună cu un exces (2,5 g) de clorură de argint, proaspăt preparată, timp de 5 ore, pe baie de apă. Se filtrează la cald şi se spală iodura de argint de pe filtru de cîteva ori cu puţin etanol cald. Prin evaporarea filtratului într-o capsulă pe baie de apă, se obţine diclorură sub forma unui produs albastru-închis, aproape negru, cu luciu metalic. Randament: 0,52 g (92% din cel teoretic).

Diclorura este insolubilă în eter şi acetonă, greu solubilă în etanol absolut la rece şi la cald, uşor solubilă în etanol diluat şi apă, dînd soluţii puternic colorate în albastru-închis. Produsul microcristalin se topeşte la 234—235°C.

$C_{32}H_{34}O_2N_4Cl_2$ (577,52) Calculat: N 9,70%; Cl 43,97%

Găsit: N 9,80; Cl 43,81%

Bibliografie

1. Schell, H. D. Studii şi Cerc. Chim., Acad. R.P.R., **9**, 1961, p. 681.
2. Ichikawa, M., Okazaki, M. J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect. (Kögyö Kagaku Zasshi) **67**, 1934, p. 138; Chem. Ztbl. **137**, 1966, p. 20—2644.
3. Kalopissis, G., Bugaut, A., Bertrand, J. Patent belgian nr. 639293, 1964, 29 apr; Chem. Ztbl. **136**, 1965, p. 29—2935.
4. Cavalitto, C. J., Soria, A. E., Hoppe, J. O., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 2661.
5. Kensler, C. J. J. Pharmacol. Exptl. Therap., **95**, 1949, p. 28.
6. Phillips, M., J. Am. Chem. Soc. **48**, 1926, p. 3198.
7. Ullmann, F., Billig, G. Ann. **381**, 1911, p. 381.
8. Tănăsescu, I. şi Ionescu, M. Lucrări practice de chimie organică, I, p. 233; Ed. tehnică, Bucureşti, 1957, I. p. 230.
9. Weinland, R. F. şi Schmid, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1905, p. 2327.

F. Brodman, P. Gheorghe, F. Johan şi A. Săvulescu

COLORANT ALBASTRU ANTRACHINONIC DE DISPERSIE

Contribuţii la sinteză. Studiu privind produşii principali şi secundari de reacţie

Problema vopsirii fibrelor sintetice poliesterice — de tip polietilentereftalat —, a căror fabricare a cunoscut o dezvoltare rapidă, a dus la realizarea coloranţilor de dispersie cu proprietăţi tinctoriale îmbunătăţite (rezistenţă la: sublimare, lumină, tratamente umede), majoritatea acestor produşi aparţinînd, din punct de vedere structural, coloranţilor azoici şi antrachinonici.

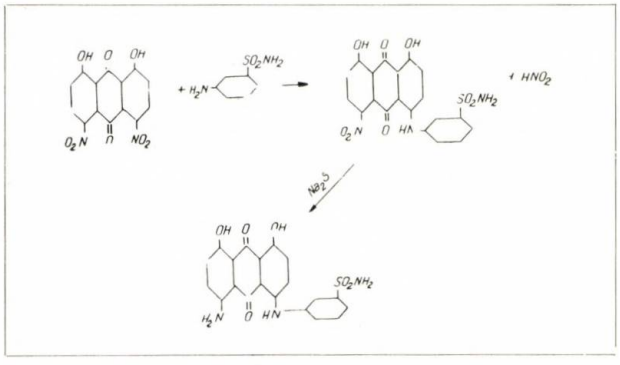
Pentru obţinerea nuanţelor albastre şi violet, un interes mare îl prezintă coloranţii antrachinonici, îndeosebi albaştri: aminoantrachinonici, cu afinitate foarte bună pentru diferitele fibre poliesterice.

În ceea ce priveşte structura, cea mai rezistentă s-a dovedit a fi aceea care conţine configuraţia 1-hidroxi-4-arilaminoantrachinonei, respectiv derivaţii 1,5-dihidroxi-arilamino-8-nitroantrachinonei, ca şi ai izomerului 1,8-dihidroxi-4-arilamino-5-nitroantrachinonei [1].

Asemenea structuri se obţin prin condensarea unei arilamine adecvate cu dinitrodihidroxiantrachinone în astfel de condiţii, încît să aibă loc, cu preponderenţă, reacţia de monocondensare a celor doi reactanţi [2].

1. Principiul sintezei colorantului

Colorantul albastru antrachinonic de dispersie, care face obiectul prezentei lucrări, este un derivat al 1,8-dihidroxi-4,5-dinitroantrachinonei [3] şi este, în principal, produsul condensării 4,5-dinitrocrisazinei (DNC) cu *m*-aminobenzensulfonamida (*m*-ABS), urmată de reducerea cu Na_2S a produsului obţinut.



Sinteza s-a realizat în condiţii cunoscute [3]; prima fază a reacţiei, condensarea 4,5-dinitrocrisazinei cu *m*-ABS, s-a făcut în nitrobenzen, la temperaturi cuprinse între 190 şi 200°C.

După îndepărtarea solventului, produsul intermediar de reacţie, separat prin filtrare, spălare şi uscare, a fost supus reducerii prin încălzire la reflux cu o soluţie 5% de Na_2S, în vederea obţinerii colorantului final. Mersul sintezei s-a urmărit prin analiză cromatografică pe hîrtie şi pe strat subţire.

Reacţia de condensare

Produşi principali de reacţie

În baza schemei de fabricaţie arătată, în scopul cunoaşterii chimismului condensării şi a identificării produşilor de reacţie, s-au efectuat o serie de încercări în cadrul cărora s-au modificat parametrii principali: raportul DNC/*m*-ABS, concentraţia reactanţilor în mediul de reacţie, timpii de reacţie.

Pentru a verifica influenţa raportului molar al reacţiilor asupra mersului reacţiilor principale şi secundare, s-au făcut sinteze variind raportul DNC/*m*-ABS între limitele 1/2—1/5. La condensarea DNC cu *m*-ABS pot avea loc, în principal, două reacţii: reacţia de formare a monocondensatului, prin condensarea *m*-ABS la o singură grupă nitro a compusului dinitrodihidroxiantrachinonic şi una de formare a bicondensatului, prin condensarea la ambele grupe nitro- ale compusului dinitrodihidroxiantrachinonic; în afara acestor doi produşi, se formează şi produşi secundari, despre a căror structură ne vom ocupa mai departe.

Formarea bicondensatului s-ar putea explica atît printr-o reacţie concomitentă cu cea a formării monocondensatului, reacţie de tip trimolecular, avînd o probabilitate redusă, cît şi printr-o reacţie consecutivă — de condensare ulterioară a *m*-aminobenzensulfonamidei la grupa nitro- disponibilă a monocondensatului.

Apariţia simultană a celor doi produşi de condensare în mediul de reacţie s-a observat în toate cazurile, independent de condiţiile de reacţie.

Se poate afirma, totuşi, că la acelaşi raport molar, viteza reacţiei de formare a bicondensatului este mai mică decît viteza reacţiei de formare a monocondensatului, întrucît cantitatea de monocondensat formată este majoritară.

În cazul utilizării unui raport molar DNC/*m*-ABS de 1/2, pe măsura formării celor doi produşi de condensare, concentraţia în *m*-ABS în mediul de reacţie scade la un moment dat sub limita de la care reacţia nu mai progresează la timpi oricît de lungi (40 ore),

produsul obţinut conţinînd materie primă netransformată în cantităţi destul de mari.

Utilizînd un exces mai mare de amină — raport molar DNC/*m*-ABS de 1/3 — la timpi suficient de lungi (33—35 ore), practic nu mai rămîne materie primă netransformată.

Produşii obţinuţi, lucrînd la acest raport molar, prezintă rezistenţe bune, nuanţele sînt de un albastru viu.

Mărind excesul de *m*-ABS — raport DNC/*m*-ABS de 1/5 — vitezele reacţiilor de formare a monocondesatului şi bicondensatului cresc; ca urmare, materia primă este transformată la timpi mult mai scurţi — 15 ore; prezenţa unei cantităţi mai mari de *m*-ABS în mediul de reacţie duce, însă, şi la creşterea vitezei reacţiei de formare a produşilor secundari.

În consecinţă, în încercările ulterioare privind variaţiile celorlalţi parametri, raportul DNC/*m*-ABS utilizat a fost de 1/3, condiţie în care sinteza a decurs favorabil, aşa cum s-a arătat mai înainte.

Variaţia concentraţiei reactanţilor în mediul de reacţie s-a realizat prin modificarea cantităţii de solvent utilizată ca mediu de reacţie. După datele cunoscute, cantitatea de solvent este astfel aleasă încît concentraţia DNC în sistemul DNC — *m*-ABS — solvent să fie de circa 7%, ceea ce corespunde unui raport de greutate DNC/solvent de 1/12.

Experimentările prezentate au fost realizate în aceste condiţii de concentraţie.

Variaţiile raportului DNC/nitrobenzen experimentate au fost: 1/12,1/8, 1/5, 1/4, influenţa acestor variaţii fiind evaluată prin urmărirea factorului „timp de reacţie" necesar pentru realizarea optimă a condensării.

Lucrînd la raportul DNC/nitrobenzen de 1/12, concentraţia materiei prime în mediul de reacţie scade sub concentraţia de 0,1% (determinabilă analitic), la timp de 33 — 35 ore; fluiditatea masei a fost bună.

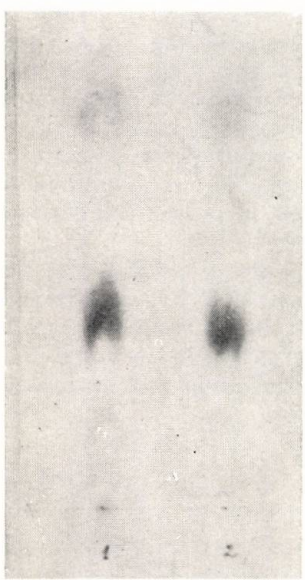


Fig. 1. Influenţa concentraţiei reactanţilor:
1 — DNC/solvent = 1/12; 2 — DNC/solvent = 1/6.

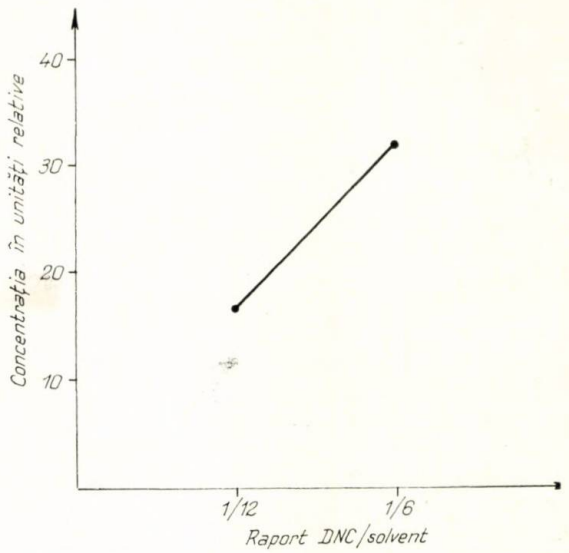


Fig. 2. Concentraţia produsului principal în produsul de condensare

Micşorînd cantitatea de solvent — raport DNC/solvent de 1/8 — ceea ce corespunde unei concentraţii de 9,5% DNC în mediul de reacţie, durata reacţiei a scăzut la 28—30 ore, iar la un raport de 1/6 (concentraţia DNC 12%), durata a fost de 20—25 ore.

Lucrînd la un raport DNC/solvent de 1/4, fluiditatea masei de reacţie scade, masa de reacţie devine neomogenă; rezultatele obţinute în aceste condiţii nu au fost concludente.

Pentru a ilustra influenţa concentraţiei reactanţilor în mediul de reacţie asupra conversiei, în cromatograma din figura 1 se prezintă aspectul unor probe luate din masa de reacţie: una corespunzînd raportului DNC/solvent de 1/12, cealaltă raportului 1/6, la durate egale de menţinere la temperatura de regim (6 ore).

La proba 1, la $Rf = 0{,}08$, este vizibil spotul DNC netransformate, iar la $Rf = 0{,}41$, spotul corespunzător produsului principal (monocondensat). La proba 2, materia primă netransformată este practic absentă.

Valoarea concentraţiei produsului principal în produsul de condensare (exprimată prin mărimea relativă a suprafeţelor de densitate optică), pentru cele două cazuri prezentate mai sus, este reprezentată în figura 2.

Se constată că ponderea produsului principal (monocondensat) în produsul de condensare este de două ori mai mare în cazul 2, decît în cazul 1, aceasta reflectînd practic conversia în cele două cazuri.

Pentru urmărirea efectului variaţiei timpului de reacţie s-au efectuat o serie de sinteze menţinînd constanţi parametrii stabiliţi anterior a fi cei mai potriviţi, respectiv raportul molar DNC/*m*-ABS de 1/3 şi raportul în greutate DNC/solvent de 1/6, duratele de reacţie experimentate fiind 2, 4, 6, 8, 10, 15 şi 20 ore.

Prin analiza cromatografică pe hîrtie şi pe strat subţire s-a stabilit cantitatea de materie primă (DNC) nereacţionată. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

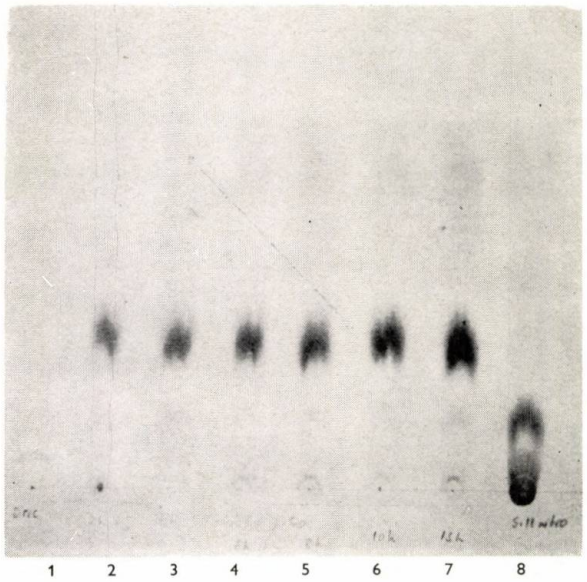


Fig. 3. Evoluţia reacţiei de condensare (cromatogramă pe hîrtie):

1 — DNC; *2* — produs după 2 h de reacţie; *3—7* — după 4, 6, 8, 10 şi 15 ore de reacţie; *8* — condensare în prezenţa NaOH.

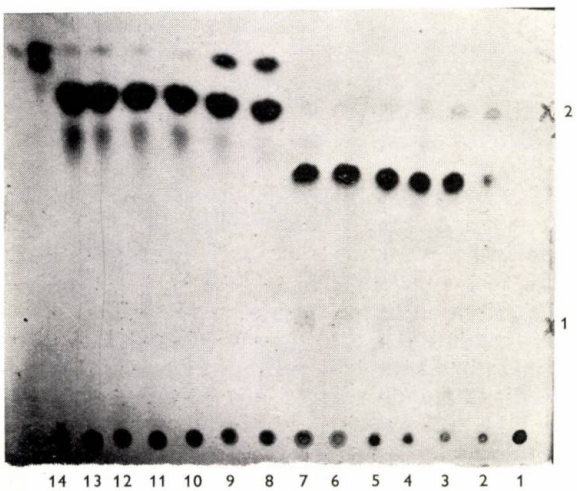


Fig. 4. Produs de condensare şi de reducere (cromatograma pe strat subţire):

1 — DNC; *2* — produs după 2 ore de condensare; *3—7* — după 4,6,8,10 şi 15 ore de condensare; *8—13* — coloranţi obţinuţi din produşii de condensare 1—7; *14* — colorant din produsul de condensare obţinut în prezenţă de NaOH.

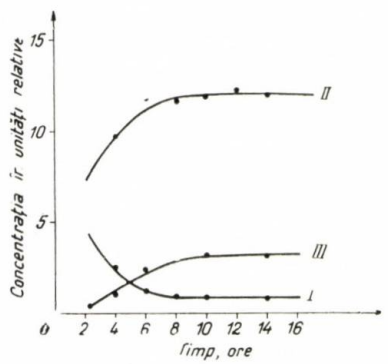


Fig. 5: *I* — variaţia concentraţiei DNC; *II* — variaţia concentraţiei produsului principal în produsul de condensare la diverşi timpi de reacţie; *III* — variaţia concentraţiei bicondensatului în produsul de condensare la diverşi timpi de reacţie.

Tabela 1

Timp, h	DNC prezent în masă, %
2	14
4	10
6	0,5
8	0,26
10	0,2
15	0,15
20	sub valoarea limitei de detecţie

În figurile 3 şi 4 este ilustrată evoluţia în timp a reacţiei; se observă că cea mai mare parte a materiei prime reacţionează în primele două ore (viteza de reacţie maximă); după 6 ore viteza de reacţie scade foarte mult, astfel că urmele de DNC rămase nereacţionate dispar foarte greu (20 ore).

Din cele prezentate se desprinde concluzia că timpul util de reacţie este de 6 ore. S-a constatat, de asemenea, că prezenţa urmelor de DNC rămase nereacţionate în aceste condiţii de sinteză şi care la reducere trec în 4-5-diaminocrisazină nu influenţează negativ proprietăţile tinctoriale ale colorantului final.

Din figura 5 se constată scăderea treptată pînă la 6 ore a materiei prime DNC (curba *I*), creşterea concentraţiei produsului principal în produsul de condensare pînă la acelaşi timp de 6 ore, după care creşterea devine foarte mică în raport cu timpul (curba *II*); se observă, de asemenea, că, în timp, cantitatea de bicondensat creşte (curba *III*), prezenţa acestui produs în colorantul final neinfluenţînd negativ proprietăţile tinctoriale.

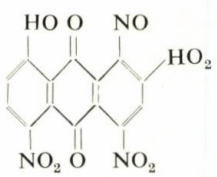
Produşi secundari de reacţie

Realizînd sinteza în condiţiile stabilite anterior, apar, pe lîngă produşii de condensare menţionaţi, unii produşi formaţi printr-o serie de reacţii secundare, existenţa lor fiind evidenţiată prin cromatografie, şi anume:

A. Un produs secundar X_1 prezent pe cromatograma pe strat subţire (fig. 4), sub forma unui spot roşu-violaceu, situat la $Rf = 0{,}30$ mai mic decît a spotului reprezentînd monocondensatul.

Stabilirea identităţii acestui produs s-a făcut prin compararea cu produsul sintetizat conform indicaţiilor de literatură [4], care arată posibilitatea introducerii unei grupe nitro în poziţia β a derivaţilor α-hidroxiantrachinonici.

Apariţia lui devine posibilă datorită existenţei în mediul de reacţie a HNO_2 degajat în reacţia de formare a mono- şi bicondensatului. Acesta poate acţiona asupra DNC, introducînd o grupă NO_2 în poziţia β a nucleului antrachinonic, cu formarea unui trinitrodihidroxiderivat:



Compararea pe cale cromatografică şi prin spectroscopie în vizibil a produsului secundar de reacţie

menționat cu trinitrodihidroxiantrachinona sintetizată în laborator a arătat identitatea de structură a acestor produși.

În tabela 2 este arătată creșterea pe parcursul sintezei a acestui produs secundar.

Tabela 2

Timp, h	Produs secundar X_1, %
4	—
6	0,26
8	0,50
10	0,50
15	0,70

B. Un produs secundar X_2 este prezent pe cromatograma pe strat subțire (fig. 4) și sub forma unui spot de culoare violacee situat la $Rf = 0{,}71$, mai mare decît cel al mono- ($Rf = 0{,}50$) și bicondensatului ($Rf = 0{,}59$).

În cadrul determinărilor făcute pentru a se vedea influența factorului timp asupra mersului reacției, s-a observat că acest produs secundar apare în cantități mai mari la încercările efectuate la timpi mai scurți: 2 și 4 ore și scade în timp (fig. 4).

Prezența în cantități mai mari a produsului secundar violet în produșii obținuți la timpi scurți a fost corelată cu existența, datorită unei conversii incomplete, în acești produși, a unei cantități mai mari de materie primă (DNC), care, în mediu alcalin, suferă transformări. Alcalinizarea mediului a fost dictată de considerente cu caracter tehnologic, întrucît pentru îndepărtarea în bune condiții a solventului din mediul de reacție a fost necesară introducerea în masă a unei cantități de Na_2CO_3.

În produșii obținuți la timpi mai lungi (10,15 ore) cantitatea de produs secundar X_2 scade, întrucît și materia primă nereacționată existentă la sfîrșitul reacției de condensare scade foarte mult. Pentru verificarea acestei ipoteze s-a efectuat o serie de încercări în cadrul cărora condensarea s-a făcut în mediu alcalin. Cromatograma din figura 6 prezintă cîteva variante în acest sens, în comparație cu produsul obținut în mod obișnuit (poziția 1).

Introducînd în mediul de reacție de la început Na_2CO_3 se observă creșterea considerabilă a cantității de produs secundar violet (poziția 2).

Cu o bază mai puternică, NaOH, reacția de condensare este împiedicată și se obține în cantități mai mari produsul secundar violet (poziția 3 sau poziția 8 din figura 3).

Prin metoda cromatografiei pe strat subțire și pe hîrtie s-a stabilit identitatea acestui produs secundar cu produsul de hidroliză a materiei prime DNC în mediu alcalin (fig. 6, poziția 4).

S-a dedus, deci, că produsul secundar violet este un produs de hidroliză al DNC, deci, un compus cu mai mult de două grupe OH în moleculă.

Asemănările de structură menționate au fost evidențiate și prin metode spectrale — spectru în vizibil.

Astfel, perechea de curbe *I* și *II* cu alura identică, cu un maximum la λ 610 nm, reprezintă produsul secundar X_1 (sintetizat și prezent în produsul de condensare), iar perechea *III* și *IV*, cu două maxime la λ 570 nm și λ 610 nm, se referă la produsul secundar X_2 (sintetizat și din produsul de condensare) (fig. 7).

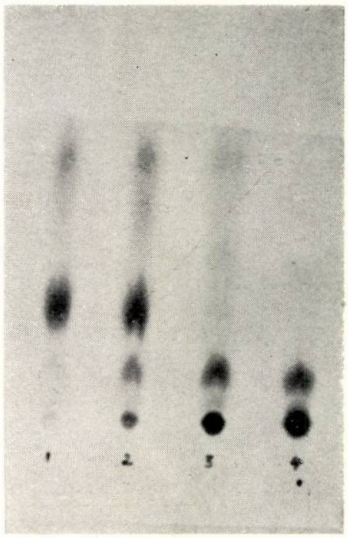


Fig. 6. Identificarea produsului secundar X_2 (cromatogramă pe hîrtie):
1 — condensarea normală; *2* — condensarea în prezență de carbonat de sodiu; *3* — condensare în prezență de NaOH; *4* — produs de hidroliză al DNC.

În cromatografie pe hîrtie cei doi produși secundari apar contopiți la același Rf sub forma unui spot violaceu ($Rf = 0{,}21$).

Reacția de reducere

Produșii de condensare obținuți prin încercările prezentate anterior au fost supuși reducerii cu Na_2S în vederea obținerii colorantului final. Proprietățile tinctoriale ale colorantului final depind de calitatea produsului de condensare supus reducerii precum și de modul în care este condusă reducerea.

Produșii de condensare obținuți, utilizînd raportul molar DNC/*m*-ABS de 1/2 sau un raport DNC/*m*-ABS de 1/3 și DNC-solvent 1/12; conțin cantități

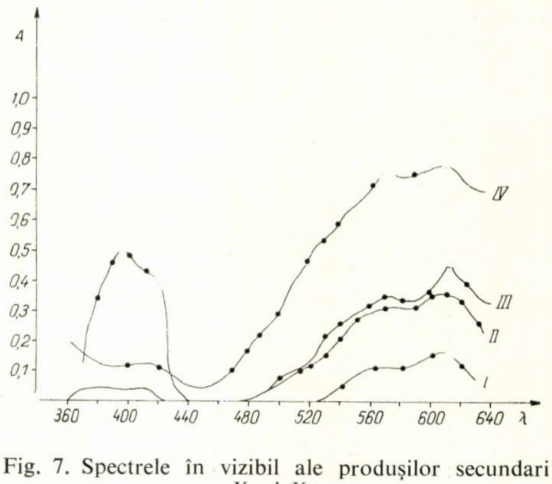
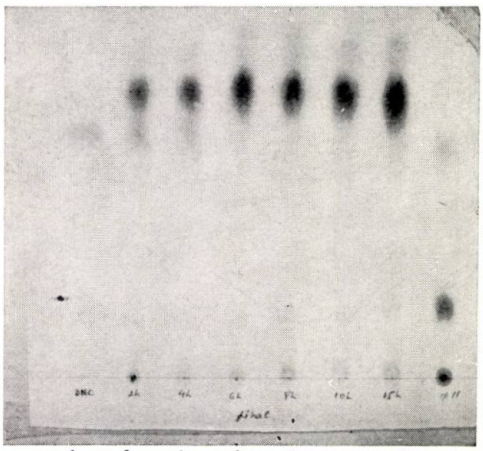


Fig. 7. Spectrele în vizibil ale produșilor secundari X_1 și X_2:
I și *II* — produsul secundar X_1; *III* și *IV* — produsul secundar X_2.



1 2 3 4 5 6 7 8

Fig. 8. Produse de reducere (cromatograma pe hîrtie): *1* — DAC; 2—8 — coloranți obținuți din produșii de condensare 2—8 din figura 3.

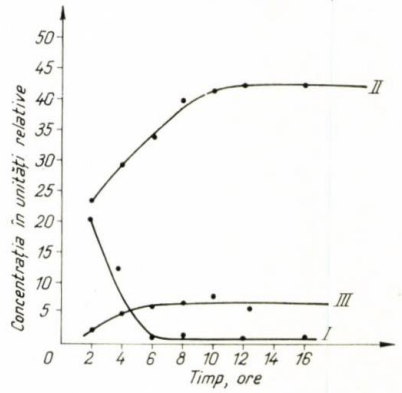


Fig. 9: *I* — Variația concentrației DAC în colorantul final; *II* — variația concentrației produsului principal în colorantul final; *III* — variația concentrației bicondensatului în colorantul final.

mari de DNC nereacționată și dau la reducere compuși care conțin cantități mari de 4,5-diaminocrisazină (DAC).

În cele ce urmează ne vom referi la reducerea produșilor de condensare obținuți în condițiile unui raport molar DNC/*m*-ABS de 1/3 și a unui raport în greutate DNC/solvent de 1/6.

Produșii de condensare obținuți la durate de reacție de 2,4 ore dau, prin reducere, coloranți cu conținut mare de DAC, rezultat al procentului mare de DNC nereacționată, existentă în produsul de condensare, Prezența în cantități mari în produsul final a DAC este nefavorabilă din punct de vedere tinctorial; rezistențele sînt sensibil mai mici, în special la termofixare, nuanțele mai roșietice.

Coloranții obținuți din produșii de condensare realizați la diverse durate de reacție 2, 4, 6, 8, 10, 15 ore sînt prezentați în figurile 4 și 8.

S-a constatat prezența DAC — sub forma unui spot violaceu la $Rf_h = 0{,}62$ și $Rf_s = 0{,}75$ și a colorantului principal sub forma unui spot albastru-verzui la $Rf_h = 0{,}75$ și $Rf_s = 0{,}65$. Mai sînt vizibili:

— bicondensatul la $Rf_h = 0{,}88$ $Rf_s = 0{,}59$

— produsul secundar X_2 la $Rf_h = 0{,}21$ și $Rf_s = 0{,}71$.

Cantitățile de DAC prezente în coloranții finali, obținuți din produșii de condensare realizați la diverși timpi de reacție, sînt arătate în tabela 3.

Tabela 3

Timp de condensare, h	DAC prezent în colorant final, %
2	16
4	12
6	3
8	2,6
10	2
15	2

În curbele din figura 9 se exprimă: variația concentrației DAC în colorantul final (curba *I*), variația concentrației produsului principal în colorantul final (curba *II*), precum și variația concentrației bicondensatului în produsul final (curba *III*), în funcție de

Tabela 4

Nr. op	Raport molar DNC/-*m*ABS	Raport în greutate DNC/ solvent	Durata condensării	DNC %	DAC %	Proprietăți tinctoriale ale colorantului final						
						spălare 95°C	sublimare	termofixare 160°	210°	lumină		nuanța pe poliester
										Xeno test	de zi	
1	1 : 2	1 : 12	40	5	30	4—5	5	5	3	5—6	6	Albastru roșcat
2	1 : 3	1 : 12	6	20	25	4—5	5	5	3	5—6	5—6	Albastru roșcat
5	1 : 3	1 : 12	35	—	—	5	5	5	4—5	6	6	Albastru
9	1 : 3	1 : 8	27	—	—	5	5	5	4—5	6	6	Albastru
10	1 : 3	1 : 6	2	14	16	4—5	5	5	3	5—6	6	Albastru roșcat
12	1 : 3	1 : 6	4	10	12	4—5	5	5	3	5—6	6	Albastru roșcat
14	1 : 3	1 : 6	6	0,50	3	4—5	5	5	4—5	6	6	Albastru
18	1 : 3	1 : 6	8	0,26	2,6	4—5	5	5	4—5	6	6	Albastru
19	1 : 3	1 : 6	10	0,2	2	4—5	5	5	4—5	6	6	Albastru
20	1 : 3	1 : 6	15	0,15	2	4—5	5	5	4—5	6	6	Albastru
24	1 : 3	1 : 6	20	—	—	5	5	5	4—5	6	6	Albastru
32	1 : 5	1 : 12	15	—	—	5	5	5	4—5	6	6	Albastru

timpul la care are loc condensarea; se constată că rezultatele cele mai bune s-au obținut la reducere cu produșii de condensare realizați la un timp de reacție de 6 ore.

Prezența în cantități mici (3%) a DAC în colorantul final nu a influențat din punct de vedere coloristic; coloranții obținuți au avut proprietăți tinctoriale bune.

Tabela 4 însumează caracteristicile produșilor obținuți în unele din încercările noastre. Cele mai bune rezultate au fost obținute lucrînd la un raport molar DNC/*m*-ABS de 1/3, un raport în greutate DNC/solvent 1/6 și o durată de condensare de 6 ore.

Metode de control

Metodele cromatografice citate, pe hîrtie și pe strat subțire, au constat în principal din următoarele:

— metoda cromatografiei pe hîrtie a utilizat tehnica de migrare ascendentă cu fază inversă pe hîrtie Whatman nr. 2, faza mobilă fiind acidul acetic;

— în cadrul metodei cromatografice pe strat subțire a fost utilizat ca fază staționară silicagel H (fără liant), iar soluțiile probelor de analizat s-au făcut în piridină.

A fost utilizată tehnica de migrare în trepte — migrare ascendentă — prima fază mobilă fiind formată din amestecul benzen-acetonă, iar a doua din amestecul acetat de etil-amoniac.

Pentru determinarea cantitativă a DNC nereacționată în produsul de condensare, respectiv a DAC în colorantul final, s-a utilizat metoda comparației vizuale, comparîndu-se mărimea și intensitatea de culoare a zonelor respective din probele luate la diferiți timpi de reacție față de scara de etalonare a compușilor dozați, ca și metoda densitometrică.

Pentru aprecierea cantitativă a diverșilor componenți, pe parcursul reacțiilor de condensare și reducere a fost folosită metoda densitometrică a măsurării suprafețelor de densitate optică a zonelor compușilor analizați, acestea fiind proporționale cu concentrația compușilor respectivi.

Bibliografie

1. Salvin, V., Textile Research J, **30**, 1960, p. 381.
2. Salvin, V., American Dyestuff Reporter, **40**, nr. 14, 1959, p. 35.
3. * * * Brevet francez, 1205867, 1960.
4. * * * Brevet britanic, 827563, 1957.
5. Marian, D., American Dyestuff Reporter, **49**, nr. 11, 1960, p. 37.
6. Calmanivici, B. Spectre de absorbție — Lab. Analize — ICECHIM.

● ● ●

RECENZIE

Gmelins Handbuch der anorganischen chemie, 8. Auflage Zinn, Teil Cl, Verbindungen **(Manualul lui Gmelin de chimie anorganică,** ediția a 8-a, Staniu, partea Cl, Combinații), Verlag Chemie — GmbH- Weinheim/Bergst. 1972, XXIII + 503 p, 44 fig., format 250 × 175 mm.

În continuarea volumelor apărute în 1971 referitoare la „Staniu" (părțile A și B) în care sînt prezentate istoria și starea naturală a staniului și combinațiilor sale, precum și proprietățile și comportarea elementului, cu partea C, care cuprinde trei secțiuni, începe descrierea combinațiilor staniului.

Secțiunea Cl începe cu o foarte scurtă introducere cu privire la natura legăturilor staniului în combinațiile sale și la spectrul Mössbauer. Pe larg sînt apoi prezentate combinațiile staniului cu hidrogenul (în special tetrahidrura, SnH_4), după care urmează — conform sistemului elementelor și compușilor al lui Gmelin — compușii cu oxigenul. Aici se dă atenție oxidului de staniu (II) și hidratului acestuia, precum și oxidului de staniu (IV) și hidratului său. În special în cazul oxizilor se insistă asupra următoarelor aspecte: formare și obținere, proprietățile cristalografice, mecanice și termice, magnetice și electrice, optice, comportarea electrochimică și chimică.

Capitolul următor se referă la combinațiile staniului cu azotul, care, fiind mai puțin cunoscute, sînt tratate pe scurt. Cea mai mare parte din volumul prezentat — circa 70% se ocupă cu combinațiile staniului cu halogenii.

Dintre combinațiile staniului cu fluorul sînt descrise fluorurile de staniu (II) și de staniu (IV) și combinațiile complexe derivate de la staniu ca, de exemplu, ionii complecși $[SnF_n]^{(2-n)+}$, ionii fluorostanați (IV).

Combinațiile staniului cu clorul, care sînt cele mai cunoscute și importante, sînt prezentate în mod detaliat. Astfel, la clorurile de staniu (II) și de staniu (IV) se descriu: formarea și obținerea, structura și legăturile, proprietățile mecanice, termice, optice, magnetice, electrice, comportarea electrochimică și chimică. În continuare, la combinațiile respective, se descriu hidrații lor, constituția, proprietățile fizice și comportarea electrochimică și chimică a soluțiilor apoase, aspecte privind soluțiile lor neapoase (în dizolvanți anorganici și organici) etc. De asemenea, sînt prezentați ionii complecși și combinațiile staniului cu clorul și cu încă un alt element (hidrogen, oxigen, fluor).

În mod similar este structurat capitolul referitor la combinațiile staniului cu bromul. Ponderea mare în acest capitol îl are bromura de staniu (IV). Fiind cea mai importantă combinație de staniu, se descrie pe larg formarea și obținerea, structura și legăturile, proprietățile fizice, comportarea chimică, solubilitatea, hidrații, soluțiile apoase și neapoase etc. Tot așa, în capitolul referitor la combinațiile staniului cu iodul mai pe larg este descrisă iodura de staniu (IV).

Se poate constata atenția acordată descrierii anionilor complecși. Aceștia sînt tratați în continuarea sărurilor simple, cu care ocazie se fac și considerații comparative cu referire la influența cationilor asupra proprietăților sărurilor complexe cu același anion.

Nomenclatura combinațiilor este, în general, în conformitate cu noile recomandări ale comisiei de nomenclatură IMPAC 1970.

Bibliografia este completă pînă în 1970 și, în unele cazuri, chiar mai departe. Se remarcă tabla de materii tradusă în limba engleză, ca și subtitlurile de la marginea textului.

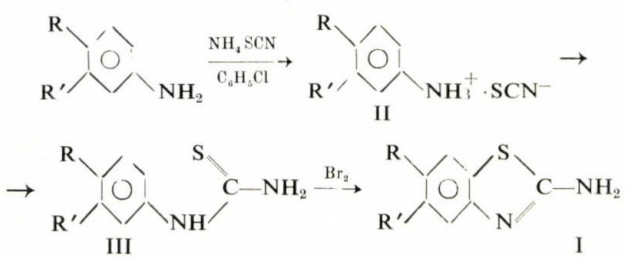
C. Tărăbăşanu-Mihăilă, L. Floru şi Ecaterina Tatiana Frank

Sinteza 2-amino-6-(β-hidroxietilsulfonil) benztiazolului şi a unor coloranţi derivaţi

Derivaţii substituiţi ai benztiazolului prezintă în prezent o importanţă deosebită pentru sinteza coloranţilor cationici şi de dispersie, datorită gamei largi de culori şi rezistenţelor remarcabile ale vopsirilor.

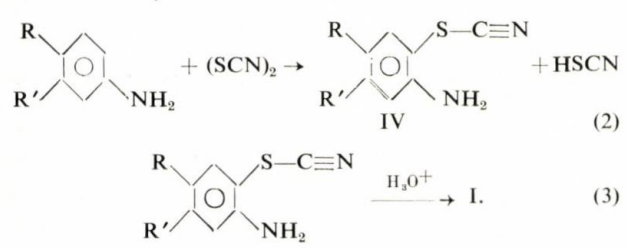
Spiliadis şi colaboratorii [1] au realizat un studiu comparativ al celor mai uzuale procedee de obţinere a acestor intermediari, grupînd metodele de sinteză în două categorii:

a. *Metode oxidative* care constau în sinteza derivaţilor feniltioureei, urmată de oxidarea la benztiazol:



(1)

b. *Metoda rodanării,* prin rodanarea aminelor aromatice cu rodan-$(SCN)_2$ şi ciclizarea aminorodanaril derivatului format, conform următoarelor succesiuni de reacţii:



(2)

(3)

procedeele diferind între ele doar prin sursa care generează rodanul în masa de reacţie.

Drept surse de rodan [2—7] uzual, se folosesc reacţiile:

$$_2Me^{I}SCN + Br_2 = 2\ MeBr + (SCN)_2 \quad Me = K, Na, NH_4^+ \qquad (4)$$

$$_2Me^{II}(SCN)_2 = {}_2Me^{I}SCN + (SCN)_2 \quad Me = Cu, Pb. \qquad (5)$$

O privire comparativă sub aspectul randamentelor asupra diverselor metode preparative conduce la următoarele constatări:

— Pentru substituenţi electrodonori (R, R'), randamentele sînt mai mari în cazul metodei rodanării, decît la utilizarea metodei oxidative [7, 8].

— Randamentele în IV depind foarte mult de natura radicalilor R şi R' (fapt evident, ştiut fiind că sulfocianurarea este o substituţie electrofilă [8, 10]). Astfel, pentru R = $SO_2CH_2CH_2OH$ şi R' = H, randamentele sînt de 18—21% la utilizarea reacţiei (4) drept sursă de rodan, ele dublîndu-se pentru R = $SO_2CH_2CH_2OH$ şi R' = CH_3 [6].

— Randamentele, în cazul metodei oxidative, sînt mai puţin afectate de natura radicalilor R, R', decît în cazul metodei rodanării [7, 8].

— 2-Amino-6-(β-hidroxietilsulfonil)-benztiazolul (I; R = $SO_2CH_2CH_2OH$, R' = H) a fost sintetizat prin metoda rodanării [9, 10, 11], utilizîndu-se drept sursă de rodanare reacţia (4).

În această lucrare se prezintă unele posibilităţi de sinteză mai avantajoase sub aspectul randamentelor produsului (I) (R = $SO_2CH_2CH_2OH$; R' = H), precum şi obţinerea unor noi coloranţi derivaţi necitaţi în literatură.

I. REZULTATE ŞI DISCUŢII

1. Sinteza 2-amino-6-(β-hidroxietilsulfonil)-benztiazolului

Aşa cum rezultă din compararea datelor descrise în literatură privind sinteza derivaţilor benztiazolici, pentru compusul (I) este de aşteptat ca metodele oxidative să ducă la rezultate mai bune. Încercările de a prepara compusul (II) prin acţiunea sulfocianurilor alcaline asupra clorhidratului 1-(β-hidroxietilsulfonil)-4-aminobenzenului în solvenţi inerţi nu au dus, însă, la rezultatele aşteptate, datorită solubilităţii neconcordante a celor doi reactanţi în majoritatea solvenţilor organici uzuali.

Astfel, în clorbenzen solubilitatea sulfocianurilor alcaline este bună, amina fiind total insolubilă, iar în dimetilsulfoxid amina este uşor solubilă, sulfocianurile alcaline fiind, practic, insolubile. Deşi în dimetilformamidă ambii reactanţi manifestă o solubilitate remarcabilă, randamentele în II sînt mici. Acest fapt poate fi atribuit solubilităţii mari a clorurii de amoniu şi a compusului II în mediul de reacţie, fapt ce nu permite deplasarea echilibrului spre formarea cantitativă a compusului II. În mod similar se comportă: sulfatul, acetatul şi formiatul aminei. Drept solvenţi au fost încercaţi: benzenul, clorbenzenul, triclorbenzenul, toluenul, xilenul, tetralina, dimetilsulfoxidul, dimetilformamida şi etilencarbonatul.

Din acest motiv, s-a studiat posibilitatea obținerii compusului I prin metoda rodanării, utilizînd reacții de tip (6) drept sursă de rodan, în condițiile stabilite de S p i l i a d i s și colab. [1], drept optime pentru acest tip de reacții.

Randamentele sînt, în toate cazurile, situate între 25 și 35%, la utilizarea sistemelor redox Sn^{4+}/Sn^{2+}, Cu^{2+}/Cu^{1+} și Pb^{4+}/Pb^{2+}. O corelare univocă a randamentelor cu potențialele redox ale sistemelor menționate nu a fost posibilă. Cele mai bune rezultate, la temperatura de lucru de 65—70°C, s-au obținut, în cazul utilizării $Pb(SCN)_4$, (V^{25} — Pb^{4+}/Pb^{2+} = 1,69 [12], cel mai mare din cadrul sistemelor utilizate). Drept solvent, s-a folosit acidul acetic glacial, sulfocianurile metalelor grele fiind obținute in situ.

Încercările de reproducere a sintezelor descrise în literatură [9, 11] au arătat că randamentele foarte mici obținute se datoresc și solubilității relativ mari a produsului în mediu alcalin de precipitare. Astfel, 1/4 din amina sintetizată rămîne în soluție. O precipitare practic totală se poate realiza, însă, prin saturarea soluției cu sulfat sau clorură de sodiu. Produsele astfel obținute conțin 5—10% săruri anorganice, fapt care nu deranjează în sinteza coloranților azoici derivați.

O altă sursă de pierderi o constituie o reacție secundară care apare în timpul ciclizării compusului IV, care generează hidrogen sulfurat.

Este cunoscut faptul [13] că urmele de $Me^{I}SCN$ pot genera în mediu de acid mineral H_2S prin reacțiile (7) și (8).

$$Me^{I}SCN + 2\,HCl + H_2O = COS + NH_4Cl + Me^{+}Cl \quad (7)$$

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S \quad (8)$$

S-a constatat, însă, că și în absența sulfocianurilor alcaline (rezultat negativ al reacției de identificare cu Fe^{3}) din masa de reacție se degajă H_2S, fapt pe care autorii l-au atribuit posibilității de apariție a unei reacții de tip (9) urmată de reacția (8):

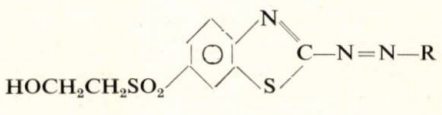
$$R—SCN + 2\,HCl + H_2O = COS + NH_4Cl + RCl \quad (9)$$

Se consideră această reacție ca probabilă, datorită faptului că în produșii secundari de reacție insolubili s-au putut pune în evidență derivați halogenați, cunoscut fiind faptul [14] că în reacția de sulfocianurare, utilizînd sulfocianuri alcaline și brom, drept generator de rodan, nu apar procese de halogenare la un raport 1 : 3—4 între amină și sulfocianură alcalină.

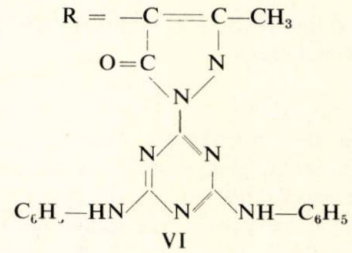
Stabilirea mecanismului exact al acestei reacții va constitui obiectul unor cercetări viitoare.

2. Obținerea unor noi coloranți derivați ai 2-amino-6-(β-hidroxietilsulfonil)-benztiazolului

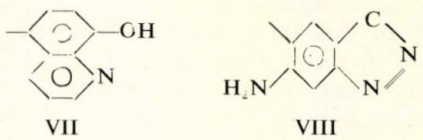
Sinteza unor coloranți de structură generală V s-a realizat prin cuplarea intermediarului benztiazolic diazotat cu diverse componente de cuplare:



V



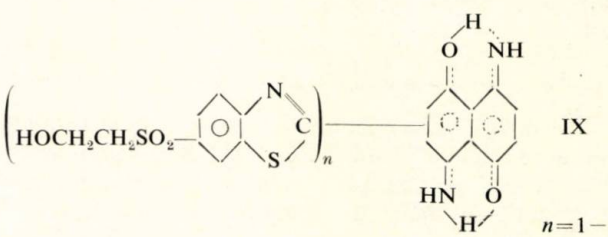
VI



VII VIII

Componenta de cuplare VI a fost sintetizată prin metode descrise în literatură [15], iar derivatul VIII-prin reducerea nitroindazolului cu fier și apă, în prezența electroliților.

O altă serie de coloranți de structură IX a fost realizată prin arilarea naftoxidinei cu săruri de diazoniu a compusului I:



IX

$n = 1-2$

Toți coloranții sintetizați vopsesc fibrele poliesterice, conducînd la culori cuprinse între galben și albastru.

II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

p(β-hidroxietilsulfonil)-anilina a fost preparată, conform indicațiilor din literatură [16], prin sulfoclorurarea acetanilidei, urmată de reducere la acid sulfinic, condensare cu etilenclorhidrină și apoi dezacilare în mediu de acid mineral.

Sinteza 2-amino-6-(β-hidroxietilsulfonil)-benztiazolului prin metoda oxidativă

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent și termometru, se suspendă în 70 ml clorbenzen 0,1 mol *p*-(β-hidroxietilsulfonil)anilină (bază liberă sau sare). Se adaugă 9 g sulfocianură de sodiu (0,11 mol) și se încălzește masa la 100°C, unde se menține 3 ore.

Se răcește la 30°C și se adaugă în 15 min 18 g (0,134 mol) clorură de sulfuril, în așa fel, încît temperatura să nu depășească 50°C. Se menține la 50°C timp de 2 ore, pînă nu se mai observă degajarea HCl. Se filtrează, iar precipitatul care mai prezintă urme de clorbenzen se dizolvă în apă, și clorbenzenul cu vapori.

Soluția rămasă după antrenare se neutralizează cu carbonat de sodiu, cînd precipită 2-amino-6-(β-hidroxietilsulfonil)-benztiazolul. Randament 10—12%; p.t. = 181°C.

Sinteza 2-amino-6-(β-hidroxietilsulfonil-benztiazolului prin metoda rodanării

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu termometru, agitator și refrigerent ascendent, se introduc 800 ml acid acetic glacial. Se răcește masa la 10°C, cînd se introduc sub agitare 121,6 g tiocianat de amoniu. Peste suspensia formată, la 10°C și sub agitare, se adaugă 250 g sulfat de cupru cristalizat (1 mol). La adăugarea sulfatului de cupru apare un precipitat de culoare neagră (sulfocianură cuprică), peste care, la aceeași temperatură, se introduc 0,1 mol amină (bază liberă sau clorhidrat).

După introducerea reactanților, se continuă agitarea la 10°C timp de 90 min; apoi, în decurs de încă 90 min, se ridică temperatura la 65—70°C și se menține masa de reacție timp de 6 ore. La sfîrșitul reacției, masa este de culoare galben-brună.

Se diluează apoi cu 1 000 ml apă încălzită la 80°C și se continuă agitarea încă o oră. Se filtrează fierbinte. Filtratul se agită cu cărbune animal și se filtrează la 80°C. Se precipită 2-amino-6-(β-hidroxietilsulfonil)-benztiazolul prin alcalinizare cu Na_2CO_3 solid. p.t. = 181°C.

Diazotarea compusului I

Se dizolvă 25,8 g compus I într-o soluție formată din 80 ml apă și 58 ml H_2SO_4 94%. Sub agitare energică la 0°C se adaugă o soluție saturată conținînd 7 g azotit de sodiu. Se menține masa sub agitare 2 ore la 0°C, cînd diazotarea este, practic, terminată.

Sinteza colorantului V. 1

3,6 g (0,01 mol) 1-/4', 6'-bis-anilinotriazinil(2')/-3-metil-5-pirazolonă (p.t. = 145°C) se dizolvă în 40 ml dimetilformamidă. În soluția răcită (sub agitare energică) la 0°C, se adaugă soluția sării de diazoniu, preparată din 0,01 mol 2-amino-6-(β-hidroxietilsulfonil)-benztiazol. Se menține sub agitare 6 ore, iar apoi se lasă peste noapte. Pasta galben-portocalie a colorantului format se filtrează și se spală cu apă. Se usucă la 60°C. Randament 67%.

Sinteza colorantului V. 2

1,45 g (0,01 mol) 8-hidroxichinolină se dizolvă în 15 ml acid acetic glacial. Se adaugă apoi 2 ml H_2O și 0,5 ml H_2SO_4 96%. Soluția obținută se răcește la 0°C, cînd se adaugă în porțiuni sarea de diazoniu preparată din 0,01 mol compus I. Se menține la 0—5°C, timp de 2 ore. Se tamponează masa de reacție cu acetat de sodiu, cînd precipită colorantul. Se filtrează la rece. Se usucă la 60°C. Randament 80%.

Sinteza colorantului V. 3

S-a realizat analog compusului V. 2., pornind de la 6-aminoindazol. Randament 60%.

Sinteza colorantului IX

Peste o soluție formată din: 10 g naftoxidină, 50 ml H_2O și 15 ml dimetilformamidă, la temperatura ambiantă, se adaugă în picături sarea de diazoniu a compusului I, rezultată prin diazotarea a 0,1 mol. Masa de reacție spumează energic, datorită azotului degajat în reacția de arilare. Se menține sub agitare 12 ore, apoi se lasă peste noapte. Se filtrează și se spală cu apă fierbinte. Se usucă la 80°C. Rezultă 14 g colorant IX.

$$N\% \quad \begin{matrix} \text{calculat} = 9{,}78 & (n = 1) \\ \text{găsit} \quad = 8{,}60 \end{matrix}$$

Concluzii

S-au studiat posibilitățile de sinteză a 2-amino-6-(β-hidroxietilsulfonil)-benztiazolului. Toate metodele descrise în literatură pentru derivați înrudiți nu au dus la randamente mai mari de 50%, datorită efectului puternic electronoacceptor al restului β-hidroxietilsulfonilic.

S-au sintetizat patru coloranți derivați necitați în literatură, care vopsesc fibrele poliesterice și acetatul de celuloză în culori vii, situate între galben și albastru-gri.

Bibliografie

1. Spiliadis, A., Bădic, Elena și Neagoe, R. Rev. Chim. **16**, nr. 1, 1961, p. 89.
2. Kaufmann, H. P. și Kuchler, K. Ber. dtsch. chem. Ges., **67**, 1934, p. 944.
3. Fridman, S. G. Zhur. obshchei. Khim., **20**, 1950, p. 1191, Chem. Abstr., **45**, 1951, 15806.
4. Takahashi, T. și Tarnyama, A. J. Pharm. Soc. Japan, **66**, 1946, p. 3: Chem. Abstr., *45*, 85326, 1951.
5. Kaufmann, H. P. și Liepe, J. Ber. dtsch. chem. Ges., **56**, 1932, p. 2515.
6. Kaufmann, H. P. Brevet german 579818, 1932, Frdl., XX/1 1935, p. 463.
7. Bhargava, P. N. și Baliga, B. T. J. Indian Chem. Soc., **35**; 1958, p. 807.
8. Metzger, J. și Plank, H. Bull. Soc. Chem., France **5**, 1956, p. 684.
9. Lodge, F. și Vellins, C. E. I.C.I. US., **3**, 114, 745, dec. 1963; Chem. Abstr. **61**, 1964, p. 1 4819h.
10. Lodge, F. și Vellins, C. E. I.C.I. Brit., **930**, iul. 1963, p. 612; Chem. Abstr. 3136b, **60**, 1964.
11. Fishwik, B. R. I.C.I. Brit. 953, 887, Chem. Abstr., 5825e, **61**, 1964.
12. Anastasiu, I. A. Manual de electrochimie generală, Ed. didactică și pedagogică, București, 1963, p. 143.
13. Remy, H. Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Band I, Ed. **XI**, Akademische Verlaggesellschaft, 1960, p. 551 și 544.
14. Randvere, M. F. Brevet francez 1502178, 1967, American Cyanamid Company.

Irina Ionescu şi D. Turtoi

Purificarea avansată a azotatului bazic de bismut pe baza proprietăţilor sale anionitice

Fabricarea azotatului bazic de bismut, $[Bi(OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO(OH)$, de calitate p.a., p. sau farm., necesită o purificare avansată a produsului, în scopul reducerii impurităţilor sub limitele admise. În tabela 1 sînt prezentate limitele de puritate prevăzute pentru calitatea p.a.

Tabela 1

LIMITELE DE PURITATE A AZOTATULUI BAZIC DE BISMUT

Nr. crt.	Impuritatea	Limita maximă cf. N.I. „Reactivul".
1	Materiale insolubile în acid azotic, %	0,005
2	Cloruri (Cl), %	0,005
3	Sulfaţi (SO_4), %	0,010
4	Fier (Fe), %	0,003
5	Plumb (Pb), %	0,010
6	Cupru (Cu), %	0,005
7	Argint (Ag), %	Lipsă
8	Alcaline sau alcalino-teroase (ca sulfaţi), %	0,250
9	Compuşi amoniacali, %	0,005
10	Arsen, %	0,0006

Azotatul bazic de bismut se obţine, de obicei, pornindu-se de la bismut metalic de o puritate corespunzătoare utilizării la fabricarea produselor farmaceutice. Rafinarea corectă a bismutului metalic permite obţinerea unor compuşi ai săi cu o puritate satisfăcătoare; fac excepţie de la aceasta, impurităţile de cloruri. Rafinarea bismutului de urmele de plumb şi zinc se face prin clorurare sau prin tratarea bismutului topit cu pentaclorură sau oxiclorură de bismut. Clorura de plumb şi de zinc formată se colectează în zgură [1]. În bismutul rafinat rămîne o cantitate oarecare de cloruri, care în unele cazuri depăşeşte 0,05%, calculate ca impuritate clor. Fabricarea azotatului bazic de bismut dintr-o materie primă impurificată cu cloruri, are ca efect introducerea acestora de la început în procesul tehnologic. Pentru a permite analiza posibilităţilor de impurificare cu ioni clor a azotatului bazic de bismut, în fig. 1 se prezintă fazele principale ale fluxului tehnologic de fabricare. În ordinea desfăşurării procesului, impurităţile de cloruri pot proveni din:

a) bismutul metalic utilizat ca materie primă;

b) faza de granulare prin efectuarea operaţiei în apă industrială. Ponderea unei astfel de impurificări este redusă prin volumul relativ mic al apei folosite;

c) faza de dizolvare cu acid azotic a bismutului metalic; acidul azotic utilizat trebuie să fie lipsit de cloruri. De asemenea, apa distilată sau demineralizată folosită pentru diluarea acidului trebuie să nu prezinte cloruri;

d) faza de hidroliză cu bicarbonat de sodiu. Acesta conţine întotdeauna o cantitate de clorură de sodiu.

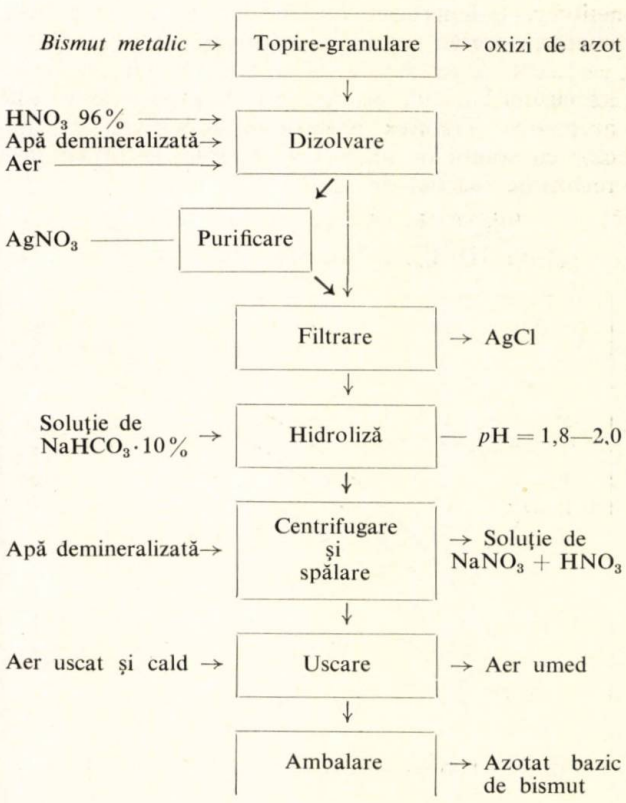


Fig. 1. Fluxul tehnologic de fabricare a azotatului bazic de bismut.

De aceea se folosește un sortiment bine spălat și cu un conținut redus de cloruri:

e) faza de spălare care se efectuează pentru îndepărtarea produsului secundar de reacție-azotatul de sodiu. S-a constatat că spălarea prelungită a azotatului bazic de bismut nu conduce la scăderea conținutului de cloruri, ceea ce arată că acestea nu sînt reținute pe suprafața produsului, ci intră în compoziția sa structurală.

Impuritățile de cloruri se pot separa din masa de reacție numai înainte de faza de hidroliză. Practica a arătat că în cazul unei depășiri a limitelor pentru cloruri după faza de hidroliză, aceasta conduce la compromiterea șarjei și la reintroducerea ei la dizolvarea cu acid azotic.

Celelalte impurități nu prezintă greutăți tehnologice în ceea ce privește prezența lor într-o concentrație sub limitele admise.

Se știe că unele combinații ale bismutului pot prezenta proprietăți de schimb ionic. Astfel, s-a studiat efectul gradului de cristalinitate asupra vitezei schimbului anionitic al hidroxidului de bismut [2] și mai recent s-a studiat mecanismul de adsorbție a ionilor de clor pe hidroxidul de bismut, cît și regenerarea hidroxidului cu soluții de NaOH [3].

Azotatul bazic de bismut prezintă proprietăți anionitice [4], schema generală după care se produce schimbul anionic fiind următoarea:

$$n\,[Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4] + mCl^- \rightleftarrows (n\text{—}X)\,[Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4] + X\,[Bi_5O(OH)_{9-i}(NO_3)_{4-j}\cdot Cl_{i+j}] + (m - Xi - Xj)\,Cl^- + Xi\,OH^- + Xj\,NO_3^- \quad (1)$$

Impuritățile de ioni clor existente în azotatul bazic de bismut se reține conform acestei scheme de schimb anionic. Îndepărtarea ionilor clor se poate realiza, conform acestei reacții de la dreapta spre stînga.

Lucrarea de față și-a propus studiul purificării azotatului bazic de bismut pe baza proprietăților sale anionitice. Tratarea produsului impurificat cu ioni clor cu soluții de azotați va permite în primă fază realizarea reacției de schimb anionic:

$$[Bi_5O(OH)_{9-i}(NO_3)_{4-j}\,Cl_{i+j}] + 1NO_3^- \rightleftarrows [Bi_5O(OH)_{9-i}(NO_3)_4\cdot Cl_i] + jCl^- + (1-j)NO_3^-. \quad (2)$$

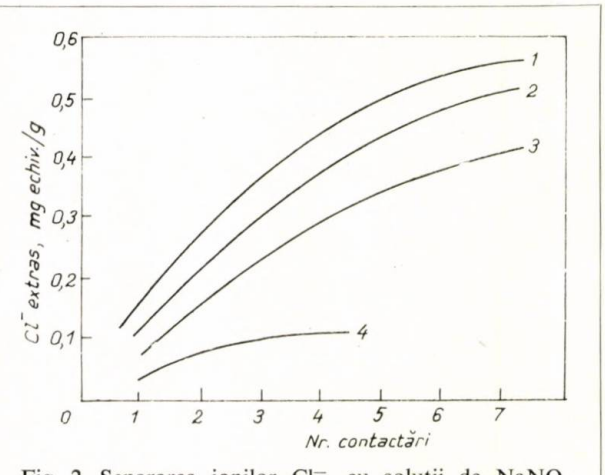


Fig. 2. Separarea ionilor Cl^- cu soluții de $NaNO_3$ la $pH = 2$:

1 — soluție de $NaNO_3$. 15%; *2* — soluție $NaNO_3$. 10%; *3* — soluție $NaNO_3$. 5%; *4* — soluție HNO_3 la $pH = 2$.

Reacția (2), la concentrații corespunzătoare ale ionilor azotat, poate decurge în continuare conform schemei:

$$[Bi_5O(OH_{9-i})\cdot(NO_3)_4\cdot Cl_i^-] + (1-j)\,NO_3^- \rightleftarrows \rightleftarrows [Bi_5O(OH)_{9-i}(NO_3)_{4+i}] + iCl^- + (1-i-j)\,NO_3^-. \quad (3)$$

Spălarea cu apă distilată a produsului duce la îndepărtarea soluției de azotat, paralel producîndu-se hidroliza conform reacției:

$$[Bi_5O(OH)_{9-i}(NO_3)_{4+i}] + iOH^- \rightleftarrows \rightleftarrows [Bi_5O(OH)_9\cdot(NO_3)_4] + iNO_3^- \quad (4)$$

Tratarea azotatului bazic de bismut impurificat cu ioni clor cu soluții slab alcaline va duce la desfășurarea unor reacții similare: la început se va separa cantitatea de ioni clor reținută pe seama radicalilor oxidrilici și în continuare se separă ionii clor reținuți pe seama grupărilor nitrice. Deci, în final, produsul trebuie tratat cu o soluție de azotat cu $pH = 2$. Ultimul tratament este absolut necesar pentru a se aduce raportul ionilor nitrici și oxidrilici la valoarea 4: 9, conform formulei brute a azotatului bazic de bismut.

Studiul de laborator s-a efectuat folosind drept agent de purificare soluții de azotat de sodiu, potasiu sau amoniu la $pH = 2$ și $pH = 8{,}5$. Rezultatele obținute pentru cele trei tipuri de soluții de azotați sînt foarte apropiate și în continuare vor fi prezentate rezultatele obținute la tratarea cu azotat de sodiu.

Modul de lucru adoptat a fost următorul: 5,00 g azotat bazic de bismut s-a contactat la echilibru cu 200 ml HCl 0,1 n. În urma analizei, a reieșit că anionitul a reținut o cantitate de ioni clor egală cu 3,04 mvali/g. După îndepărtarea totală a soluției de acid clorhidric, azotatul bazic de bismut, impurificat cu o cantitate cunoscută de ioni clor, s-a contactat la echilibru cu 500 ml soluție de agent de purificare. La atingerea echilibrului s-a îndepărtat soluția, anionitul s-a contactat cu un alt volum de soluție proaspătă, iar în soluție s-a dozat argentometric conținutul de ioni clor.

În figura 2 se prezintă rezultatele obținute la purificarea azotatului bazic de bismut de ionii clor prin contactare cu soluții de azotat de sodiu de diferite concentrații și aduse cu acid azotic la $pH = 2$. Se observă că schimbul ionic crește o dată cu creșterea concentrației azotatului de sodiu. Totuși, după șapte contactări nu se separă mai mult de 17% din cantitatea de ioni clor conținută în anionit. Rezultatele nu se pot considera acceptabile avînd în vedere gradul de purificare slab care revine unei contactări.

În continuare, aceleași probe de azotat bazic de bismut au fost supuse purificării în mediul alcalin după aceeași metodică de lucru. S-a folosit o soluție slab alcalină de hidroxid de sodiu la $pH = 8{,}5$. O valoare mai ridicată a pH-ului, la o contactare îndelungată, poate degrada ireversibil structura anionitului [4]. Din figura 3 se observă că eluția ionilor clor se produce mai intens în cazul purificării cu soluție alcalină. Astfel, după șapte contactări la echilibru se ajunge la separarea a circa 46% din cantitatea inițială de ioni clor.

Pe baza rezultatelor obținute la separarea ionilor clor cu soluții de azotat de sodiu în mediu acid și în continuare cu soluții slab alcaline, în figura 4 s-a reprezentat grafic variația gradului de purificare în funcție de concentrația soluției de azotat de sodiu după șapte contactări. Se observă creșterea gradului de purificare cu creșterea concentrației azotatului de sodiu. Purificarea în continuare cu soluție slab alcalină arată o scădere a gradului de purificare în funcție de concentrația soluției de azotat de sodiu cu care s-a efectuat purificarea anterioară. Această situație este o consecință a contactării soluției alcaline cu anionit din ce în ce mai pur. Efectul total al celor două purificări are o valoare maximă de peste 52% în cazul tratării azotatului bazic de bismut impurificat cu ioni clor cu o soluție de azotat de sodiu 10%, adusă cu acid azotic la pH = 2, și în continuare cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu la pH = 8,5.

Din figura 4 reiese că purificarea în mediu alcalin este mai eficientă. Hidroliza azotatului de bismut se realizează la o valoare a pH = 1,8—2,0, conform reacției:

$$5Bi(NO_3)_3 + 11OH^- \rightleftarrows [Bi(OH)_2NO_3]_4 \cdot BiO(OH) + 11NO_3^- + H_2O \quad (5)$$

Hidroliza având loc în mediu acid, este de așteptat ca reținerea ionilor clor să se producă cu precădere prin schimb ionic cu ionii oxidril, conform reacției (1), în care $i \gg j$. Acest fapt explică regenerarea (purificarea de ioni clor) mai eficientă cu soluții alcaline.

În continuare s-a studiat separarea ionilor clor din azotatul bazic de bismut (impurificat după metodica descrisă) cu soluții alcaline. În figura 5 se prezintă grafic rezultatele purificării la tratarea cu soluții diluate de hidroxid de sodiu la pH = 8,5 și cu soluții de azotat de sodiu 10% alcalinizate cu hidroxid de sodiu la pH = 8,5. Se constată o purificare mai avansată în cazul utilizării soluției diluate de hidroxid de sodiu în comparație cu purificarea cu soluție de azotat de sodiu. Gradul de purificare, după șapte contactări, atinge valoarea 26%, respectiv 21%.

Încercările efectuate în laborator au avut drept scop aplicarea metodei studiate în condiții industriale, de purificare a azotatului bazic de bismut.

S-au efectuat trei încercări de purificare pe șarje de cîte 100 kg. Contactarea azotatului bazic de bismut s-a efectuat pe centrifugă. Pentru a mări durata de contact a fazelor și a asigura deplasarea echilibrului în sensul unei separări maxime a ionilor clor, soluția s-a împărțit în mai multe fracțiuni egale între ele și fiecare s-a recirculat pe centrifugă pînă ce conținutul de ioni clor din soluție a rămas practic constant. În tabela 2 sînt prezentate condițiile și rezultatele obținute.

Se constată că se obțin rezultate bune în cazul purificării unor șarje de azotat bazic de bismut cu un conținut de ioni clor care depășește cu puțin limita de puritate admisă.

Rezultatele obținute cu privire la purificarea azotatului bazic de bismut de ionii clor, prin schimb ionic cu soluții nitrice în mediu acid și alcalin, par modeste la prima vedere. Necesitățile producției impun limite de puritate scăzute pentru ionii clor — 0,005%. În cazul unui conținut de ioni clor care depășește

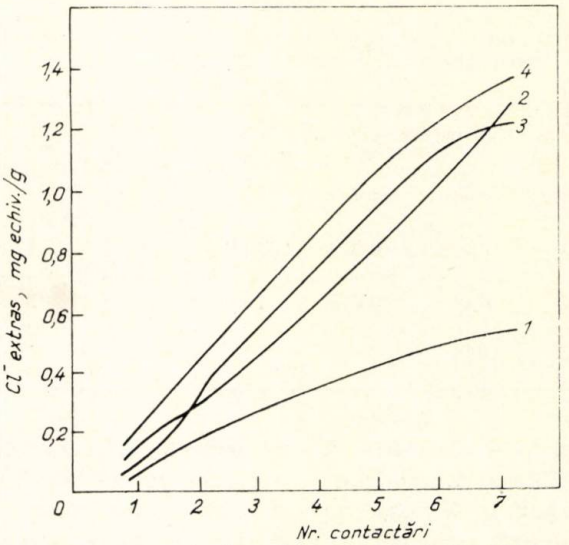


Fig. 3. Separarea ionilor Cl^- cu soluții de NaOH la pH = 8,5 din produsul parțial purificat cu soluții nitrice la pH = 2. Purificat cu soluție de:
1 — $NaNO_3$. 15%; *2* — $NaNO_3$. 10%; *3* — $NaNO_3$. 5%; *4* — HNO_3 la pH = 2.

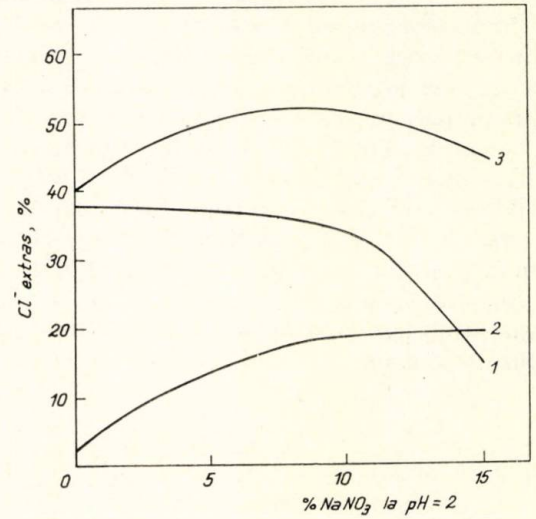


Fig. 4. Gradul de purificare a azotatului bazic de bismut în funcție de concentrația soluției de $NaNO_3$:
1 — soluție de NaOH la pH = 8,5; *2* — soluție de $NaNO_3$ de pH = 2; *3* — efectul total.

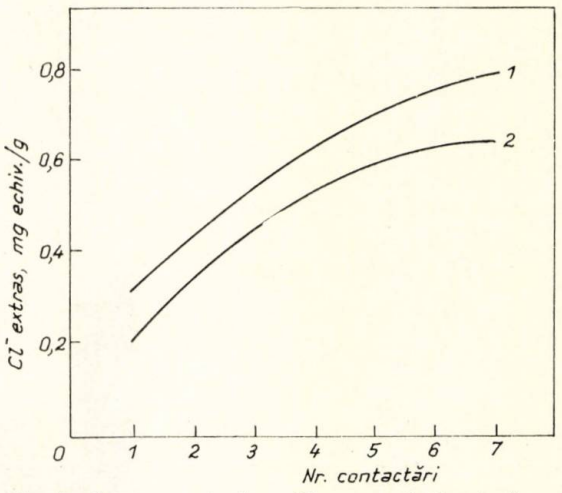


Fig. 5. Separarea ionilor Cl^- cu soluții alcaline:
1 — soluție NaOH de pH — 8,5; *2* — soluție $NaNO_3$ de pH = 8,5.

Tabela 2

PURIFICAREA AZOTATULUI BAZIC DE BISMUT ÎN CONDIȚII INDUSTRIALE CU SOLUȚII DE $NaNO_3$ LA $pH = 2$

Nr. crt.	Conținutul de ioni Cl^-, (%) în produsul		Volumul total de soluție, l	Concentrația sol. $NaNO_3$, %	Număr de fracțiuni
	brut	purificat			
1	0,025	0,020	200	20	3
2	0,015	0,010	100	10	3
3	0,007	0,005	150	10,5	1

această limită, șarja trebuie dizolvată în acid azotic, purificată de ionii clor și din nou supusă hidrolizei și spălării. Aceasta conduce la un consum ridicat de materiale, manoperă și utilități și, în ultimă instanță, ridică prețul de cost.

Procedeul de purificare a azotatului bazic de bismut studiat în prezenta lucrare oferă singura posibilitate de intervenție nedistructivă asupra produsului finit. Purificarea propusă și studiată trebuie considerată pentru două cazuri care se ivesc în practică: obținerea unui produs cu o ușoară depășire a limitelor de puritate pentru ionii clor și a unui produs cu grad ridicat de impurificare. În primul caz, cazul cel mai frecvent, procedeul poate fi aplicat cu rezultate satisfăcătoare. În cazul unei impurificări mai accentuate, este nevoie să se efectueze un calcul tehnico-economic pentru a se stabili de la ce conținut de ioni clor este avantajoasă purificarea și de la care este indicată dizolvarea produsului, urmată de purificare, hidroliză și spălare.

Concluzii

Studiul purificării azotatului bazic de bismut de ioni clor pe baza proprietăților sale anionice a dus la următoarele concluzii:

1. Impuritățile de ioni clor sînt prezente în structura azotatului bazic de bismut și se pot separa prin schimb anionic.

2. Separarea ionilor clor din azotatul bazic de bismut se poate realiza prin schimb ionic cu soluții de azotat de sodiu 10% cu $pH = 8,5$, și soluții de azotat de sodiu 10% cu $pH = 2$.

3. Eficiența maximă se obține la tratarea produsului alternativ cu soluții alcaline și acide de azotat de sodiu 10%. Ultimul tratament trebuie efectuat cu soluție de azotat de sodiu 10%, la $pH = 2$, pentru a menține raportul ionilor nitrici și oxidrilici corespunzător celui existent în produsul finit.

4. Purificarea unui produs cu un conținut de ioni clor care depășește ușor limita prevăzută (cazul cel mai frecvent) se poate realiza cu utilajele curente și are eficiență ridicată.

5. Purificarea unui produs cu un conținut de ioni clor care depășește cu mult limita prevăzută poate fi considerat ca acceptabil numai în urma unui studiu tehnico-economic în care se vor compara cheltuielile legate de redizolvarea șarjei și cele legate de purificarea unei cantități mari de soluții de azotat de sodiu 10% care se folosesc pentru purificare după procedeul descris.

Bibliografie

1. Oprea, F. Ilinescu, E. și Segărceanu, T. Metalurgiile elementelor însoțitoare ale metalelor neferoase uzuale, Ed. tehnică, 1968.
2. Ito Takuji, Nippon Kagaku Zassuhi, **89**, nr. 2, 1968, p. 162, C.A. **69**, 71141 g, 1968.
3. Ito Takuji Nippon Kagaku Zassuhi **91**, nr. 11, 1970. 1054–8, C.A. **74**, **18**, 91496, 1971.
4. Turtoi, D. și Ionescu, I. Rev. Chim., **22**, nr. 11, noiemb. 1971 p. 670.

A. Russu, şi M. Dima

CONSIDERAŢII ASUPRA TRANSFORMĂRILOR HIDROTERMALE ALE ALUMINEI

În cursul ultimilor 30 de ani, s-a remarcat o orientare accentuată a cercetării aplicative a proceselor tehnologice din industria chimică şi petrolieră spre utilizarea catalizatorilor. Aceasta a avut drept consecinţă obţinerea unor rezultate practice excepţionale. Paralel cu cercetarea aplicativă, au fost elaborate studii teoretice care încercau să explice mecanismele de reacţie, structura şi modul de acţiune a catalizatorilor.

S-au definit mai multe tipuri de catalizatori, după compoziţie şi modul cum acţionează în reacţie: săruri, metale, oxizi sau combinaţii (în sens fizic) de oxizi şi metale, săruri şi oxizi etc. În cazul utilizării unor astfel de combinaţii, s-a constatat că de fapt catalizatorul este constituit din metal sau sare, iar oxidul sau altă combinaţie joacă rol de suport, care, la rîndul lui, poate fi inert sau poate să interacţioneze cu componenta activă depusă pe el. La prepararea catalizatorilor depuşi pe suport activ, acesta are un rol important şi devine o componentă ce contribuie la definirea proprietăţilor finale ale catalizatorilor.

Dintre suporţii utilizaţi la prepararea catalizatorilor, alumina este cel mai larg răspîndită. În consecinţă, şi studiile pentru investigarea caracteristicilor aluminei s-au extins, la aceasta contribuind şi dificultăţile ce apar în definirea structurii şi texturii sale, datorită existenţei unei serii de forme de hidroxizi şi oxizi cuprinzînd toate stadiile, de la compoziţii complet amorfe pînă la compoziţii de fază bine cristalizate, cu o textură a suprafeţei şi porozităţii foarte variată.

Deşi există o literatură vastă, din punct de vedere teoretic, este dificil să se prevadă relaţiile dintre proprietăţile fizice, chimice şi activitatea catalitică a aluminei utilizate ca suport în diferite procese catalitice [1].

La obţinerea aluminelor cu structuri şi texturi dorite, reproductibile, care să imprime catalizatorului activitatea şi selectivitatea dorită, se disting două etape principale: prepararea hidroxizilor de aluminiu şi transformarea hidroxizilor în oxizi. Obţinerea hidroxizilor de aluminiu, etapă precursoare, cu o compoziţie de fază bine definită, reproductibilă, este foarte importantă, deoarece variaţii extrem de mici ale parametrilor de precipitare pot duce la modificări esenţiale ale aluminei-suport finale. De asemenea, transformarea hidroxizilor în oxihidroxizi sau în seriile polimorfe ale oxizilor, prin tratament termic, se produce pe căi diferite, în aer, în vid, în mediu de vapori de apă sau presiune (hidrotermal) etc.

Prin tratare hidrotermală a aluminei hidratate în condiţii de temperatură, presiune, mediu de reacţie diferite, se produc transformări ale naturii suprafeţei (grupe acide), structurii şi texturii. În acest sens se menţionează că cercetarea reacţiilor hidrotermale ale sistemului oxid de aluminiu-apă a dus la obţinerea unui nou hidrat de alumină, cu formula $5\,Al_2O_3 \cdot H_2O$, numit thodit [2].

Prin autoclavarea hidrargilitului sau boehmitului gelatinos în anumite condiţii de temperatură se formează boehmit cristalin [3], care, tratat din nou hidrotermal la o temperatură mai ridicată, se transformă în γ-alumină [4], care apoi, prin alt tratament mai îndelungat, în mediu de florură de aluminiu, trece în thodit.

Mecanismul de recristalizare a boehmitului este diferit în cazul cînd materialul de plecare este hidrargilitul sau boehmitul gelatinos. La hidrargilit, transformarea începe în interiorul granulelor, iar transformarea completă decurge probabil via fază lichidă, prin trecerea hidrargilitului în soluţie, o dată cu cristalizarea boehmitului [5]. În urma acestui proces se formează cristale de formă rombică, diferite de ale hidrargilitului iniţial. În cazul boehmitului gelatinos, germenii de cristalizare extrem de mici trebuie să crească pe seama altor cristale; rezultă cristale mici de formă hexagonală.

Din punct de vedere textural, tratamentul hidrotermal duce la scăderea suprafeţei specifice şi la creşterea dimensiunii porilor; aceste modificări au loc în mod treptat, în funcţie de temperatură, şi se accentuează cînd au loc transformări de fază [6].

În această lucrare s-a urmărit punerea în evidenţă a fazelor cristaline care apar în urma tratamentului hidrotermal al aluminei, prin metoda difracţiei razelor X, analize termogravimetrice şi termodiferenţiale. Identificarea amestecului de faze sau a fazelor pure s-a completat prin date de suprafaţă specifică şi conţinut de apă legată structural.

Partea experimentală

Pentru studiul influenţei condiţiilor de tratament hidrotermal asupra caracteristicilor aluminei, s-au luat în consideraţie două materii prime: o alumină trihidrat de tip hidrargilit, obţinută prin descompunerea soluţiilor concentrate de aluminat de sodiu, după procedeul Bayer, şi o alumină monohidrat cu exces

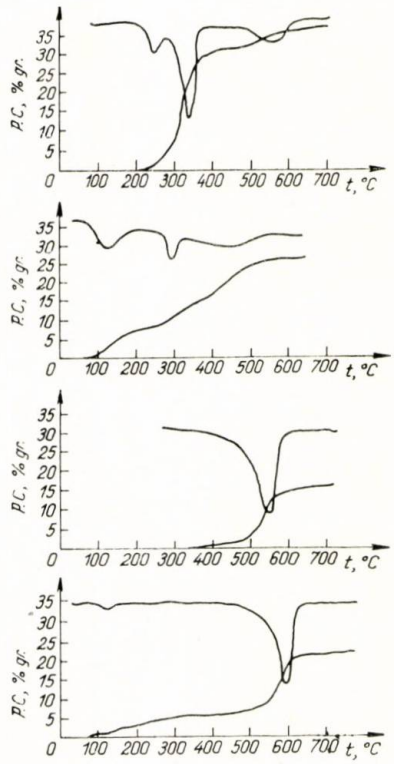


Fig. 1 — 4. Analiza termodiferențială și termogravimetrică a aluminei inițiale (probe 1, 5, tabela 1) și a aluminei obținute, după tratamentul hidrotermal (probe 2, 9, tabela 1).

de apă, obținută prin precipitare din soluție de azotat de aluminiu și hidroxid de amoniu (la *p*H alcalin) [7]. După precipitare, materialul rezultat a fost filtrat și spălat cu apă distilată pînă la *p*H constant, după care a fost pus în stare de suspensie într-un volum determinat de apă distilată și supus tratamentului hidrotermal, realizat într-o autoclavă prevăzută cu agitator oscilant, a cărui frecvență a fost comandată electronic. Presiunea de lucru a fost autogenă, corespunzătoare temperaturii de tratament. Condițiile de tratament au fost de 1—5 ore la 100—300°C.

După terminarea tratamentului, alumina a fost filtrată și spălată la *p*H neutru, după care s-a uscat la 110°C. Determinările structurale și texturale au fost efectuate pe probele de alumină hidrat. În tabela 1 se prezintă o parte din rezultatele experimentale.

Se observă astfel că alumina obținută din descompunerea soluției de aluminat se comportă diferit de alumina rezultată din precipitarea azotatului de aluminiu cu hidroxid de amoniu. Diferențele se înregistrează atît la structura cristalină (raze X), la conținutul de apă de structură (P.C., determinată prin pierdere la calcinare la 900°C), cît și la valorile suprafeței specifice (S_{sp}).

În figurile 1—4 se prezintă rezultatele analizelor termodiferențiale și termogravimetrice pentru cele două tipuri de alumină (trihidrat și monohidrat), din care se remarcă diferențele esențiale apărute ca rezultat al tratamentului hidrotermal.

Tabela 1

DEPENDENȚA UNOR CARACTERISTICI ALE ALUMINEI DE CONDIȚIILE DE TRATAMENT HIDROTERMAL

Nr. crt.	Condițiile de tratament hidrotermal		Compoziția de fază (raze X)	Apă de structură (P.C. la 900°C)	S_{sp}, m²/g	Alumina inițială
	t,°C	, h				
1	—	—	Hidrargilit pur	35,5	<5	Procedeu Bayer (aluminat de sodiu)
2	250	2	Boehmit foarte bine cristalizat cu spectru conturat și fond redus	17,3	<10	Procedeu Bayer (aluminat de sodiu)
3	300	2	Boehmit foarte bine cristalizat cu spectru conturat și fond redus	15,5	<10	Procedeu Bayer (aluminat de sodiu)
4	350	0,5	Boehmit foarte bine cristalizat cu spectru conturat și fond redus	16,1	<10	Procedeu Bayer (aluminat de sodiu)
5	—	—	Boehmit format din cristale mici (Pseudoboehmit)	28,0	188	Precipitare (azotat de aluminiu)
6	100	5	Două faze cristaline: bayerit și boehmit caracterizat prin linii difuze	25,9	145	Precipitare (azotat de aluminiu)
7	150	5	Boehmit slab cristalizat, caracterizat prin linii reduse și difuze	19,9	158	Precipitare (azotat de aluminiu)
8	200	5	Boehmit mediu cristalizat	18,3	34	Precipitare (azotat de aluminiu)
9	250	5	Boehmit bine cristalizat	17,1	33	Precipitare (azotat de aluminiu)
10	300	5	Boehmit foarte bine cristalizat	15,2	<5	Precipitare (azotat de aluminiu)

Tabela 2

SPECTRUL DE DIFRACȚIE AL RAZELOR X PENTRU O ALUMINĂ DE TIP MONOHIDRAT ÎNAINTE ȘI DUPĂ TRATAMENT HIDROTERMAL (PROBA Nr. 5 ȘI Nr. 10 TABELA 1)

Proba nr. 10		Proba nr. 5	
d, Å	I	d, Å	I
6 147	100	6 323	100
3 162	50	4 678	50
2 346	35	4 334	25
1 980	5	3 184	65
1 858	30	2 331	50
1 851	30	2 250	40
1 768	5		
1 650	30		

În tabela 2 și figurile 5 și 6 se prezintă spectrul de difracție al razelor X pentru proba nr. 5, ce s-a supus autoclavării și pentru proba nr. 10, rezultată în urma tratamentului hidrotermal, din care reies diferențele de cristalinitate.

O a doua serie de experiențe s-a efectuat în scopul studierii influenței condițiilor de tratament hidrotermal asupra unor alumine maturate în soluțiile de precipitare ale acestora.

Aluminele inițiale, rezultate din precipitarea azotatului de aluminiu cu amoniac, s-au diferențiat prin timpul de staționare în contact cu soluția-mamă (timp de maturare) astfel:

A — fără maturare, separată imediat după precipitare;

B — maturare timp de 1—3 zile;

C — maturare timp de 26 zile.

În tabela 3 sînt prezentate rezultatele experimentale obținute la caracterizarea probelor de alumină inițială, preparate prin maturare la diferite intervale de timp, și a probelor de alumină după tratamentul hidrotermal.

Datele din tabela 3 arată că rezultatele tratamentului hidrotermal sînt condiționate, într-o oarecare măsură, de operațiile anterioare (maturare). Transformările de fază se corelează mai evident cu condițiile de realizare a tratamentului hidrotermal, atît din punctul de vedere al structurii (raze X), cît și al suprafeței specifice.

Unele rezultate obținute prin analiza termodiferențială și termogravimetrică a aluminei inițiale maturate și a aluminei maturate și tratate hidrotermal sînt prezentate în figurile 7—11.

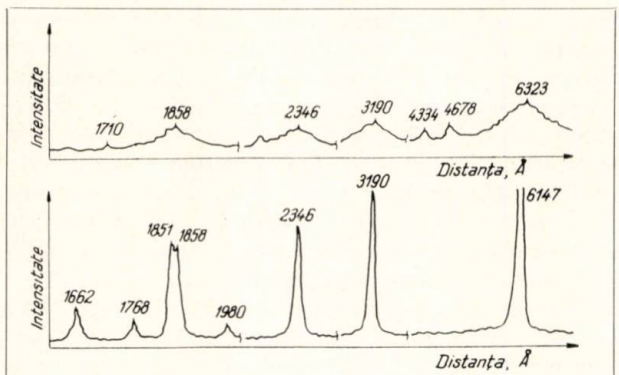


Fig. 5 — 6. Spectrul de difracție al razelor X pentru boehmitul slab cristalizat (proba 5 tabela 1) și boehmitul bine cristalizat (proba 10, tabela 1).

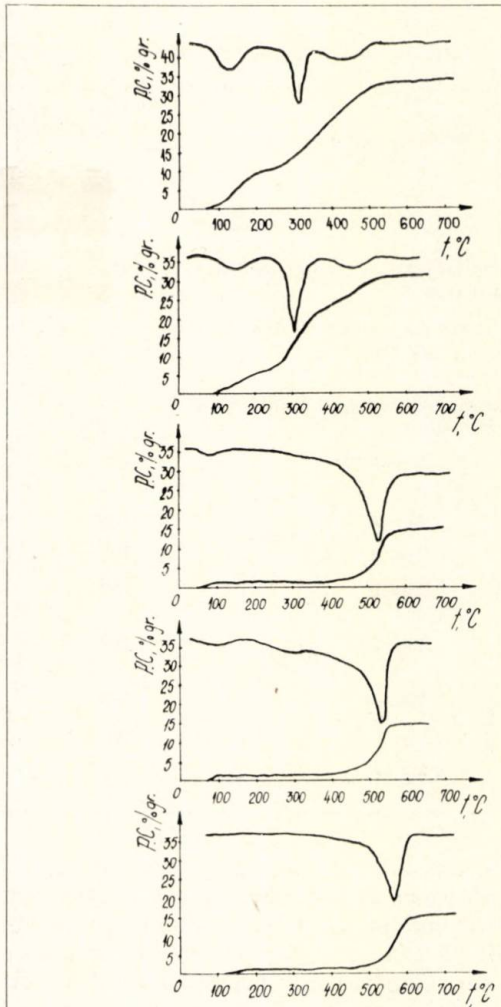


Fig. 7 — 11. Analiza termodiferențială și termogravimetrică a aluminei inițiale maturate (proba 2, 3, tabela 3) și a aluminei maturate și tratate hidrotermal (probe 4, 8, 10, tabela 3).

În figurile 7—11 se remarcă aspectul diferit al curbelor ATG, ATD prezentate, aspect ce vine în completarea rezultatelor din tabela 3.

Discuții

Examinînd în ansamblu rezultatele experimentale prezentate în tabelele 1, 2 și figurile 1—6 se pot desprinde unele observații din care se remarcă următoarele:

Tratarea hidrotermală a aluminei obținute din descompunerea aluminatului de sodiu după procedeul Bayer, alumină cu structură hidrargilitică, suprafață mică și pierdere mare la calcinare (35,5% gr.), a dus la obținerea unui boehmit foarte bine cristalizat, proces realizat cu mărirea suprafeței specifice și scăderea cantității de apă de structură. Trihidratul pur sub formă hidrargilitică este caracterizat prin curba termodiferențială prezentînd trei picuri endoterme la temperaturile: 225, 315, 519°C (fig. 1).

Tabela 3

UNELE CARACTERISTICI ALE ALUMINELOR MATURATE ŞI ALE ALUMINELOR MATURATE ŞI TRATATE HIDROTERMAL

Nr. crt.	Felul aluminelor studiate	Condiţiile tratamentului hidrotermal		Compoziţia de fază (raze X)	Apă de structură (P.C. la 900°C) % gr	S_{sp} m^2/g
		t, °C	τ, h			
1	2	3	4	5	6	7
1	Precipitat spălat imediat fără maturare (tip A)	—	—	Boehmit format din cristale mici (pseudoboehmit) cu spectru difuz	28,00	190
2	Maturare în soluţia mamă timp de 1—3 zile (tip B)	—	—	Boehmit caracterizat prin linii difuze asociate cu linii ale bayeritului	27,7	145
3	Maturare în soluţia mamă timp de 26 zile (tip C)	—	—	Bayerit şi puţin boehmit, caracterizat prin linii difuze	31,9	136
4	Tip A	250	3	Boehmit bine cristalizat, cu linii de difracţie conturate	17,4	37
5	Tip A	300	2	Boehmit foarte bine cristalizat	15,7	<5
6	Tip A	300	5	Boehmit foarte bine cristalizat	15,3	<5
7	Tip B	250	1	Boehmit mediu cristalizat, asociat cu linii ale bayeritului	26,8	130
8	Tip B	250	5	Boehmit bine cristalizat cu linii de difracţie conturate	17,2	<5
9	Tip B	300	2	Boehmit foarte bine cristalizat	15,5	<5
10	Tip C	300	1	Boehmit bine cristalizat	15,3	100
11	Tip C	300	2	Boehmit foarte bine cristalizat	15,5	<5

Alumina obţinută prin precipitare din soluţie de azotat de aluminiu şi amoniac, la *p*H alcalin, are structura boehmitului, afirmaţie susţinută cu datele spectrului de difracţie a razelor X, care are un aspect difuz, cu linii caracteristice boehmitului, din care rezultă că acesta se prezintă sub formă de cristalite mici, în curs de organizare (pseudoboehmit). Curba rezultată la analiza termodiferenţială a acestei probe (fig. 2) prezintă un pic endoterm foarte aplatizat la temperatura de 400—450°C, ce este atribuit boehmitului slab cristalizat, eventual amestecat cu fază amorfă [8]; s-a mai pus în evidenţă şi prezenţa unei cantităţi mici de bayerit (5—7% gr.), explicată prin prezenţa picului de la 280°C. Acestei compoziţii de fază îi corespunde o pierdere de apă de structură de 28% gr.

Prin tratarea hidrotermală sub presiune a celor două tipuri de alumină iniţială, pe măsura creşterii temperaturii, se produce o organizare lentă a boehmitului, rezultînd în final cristale bine formate. Boehmitul bine cristalizat, cu un spectru de raze X bine conturat şi fond redus (lipsă material amorf), se formează la temperaturi de peste 200°C.

Rezultatul transformărilor de fază este similar pentru cele două tipuri de alumină, deşi mecanismul de formare a noii faze este diferit. Prin autoclavare la temperaturi de 250—350°C se obţine boehmit, caracterizat prin alura curbei termodiferenţiale cu un singur pic, bine conturat, la temperatura de peste 500°C, specific transformării de fază la γ-alumină (fig. 3). La determinarea structurii prin difracţia razelor X, a acestor alumine, apare un spectru bine conturat, cu linii caracteristice boehmitului bine cristalizat, pur. Prin înregistrarea spectrului de difracţie în coordonatele intensitate, distanţă interplanuri (fig. 5, 6), se regăsesc picurile caracteristice boehmitului. Aspectul acestor picuri este foarte diferit pentru alumina de tip monohidrat supusă autoclavării (proba 5) şi pentru alumina după autoclavare (proba 10). Alumina iniţială prezintă numai 4 picuri atribuite boehmitului cu un aspect aplatizat, dovedind o compoziţie de fază compusă din cristalite mici (sînt prezente şi 3 picuri caracteristice bayeritului, ce contribuie cu aproximativ 5% gravimetrice). Pentru alumina autoclavată s-au obţinut 8 picuri atribuite boehmitului, iar aspectul lor ascuţit cu baza mică sugerează cristalite de dimensiuni mari. Pierderea apei de structură ilustrează, de asemenea, sensul transformărilor care au loc: de la un conţinut de apă de 35,5% gr. pentru hidrargilit şi, respectiv, de 28% gr. pentru boehmitul insuficient cristalizat, se ajunge la un conţinut de apă de 15,2—17,3%, caracteristic boehmitului pur, prin autoclavare la temperaturi de 250—300°C.

O dată cu transformările de fază ce se produc prin autoclavarea aluminei, apar modificări ale texturii suprafeţei. Acestea sînt mai puţin evidente pentru hidrargilit şi mult mai pregnante pentru boehmitul slab cristalizat. Suprafaţa specifică foarte mică a hidrargilitului (< 5 m^2/g) format din cristale mari, prin tratament hidrotermal, suferă o creştere uşoară, datorită apariţiei cristalelor de boehmit de dimensiuni mai mici (8—9 m^2/g). Boehmitul insuficient cristalizat este format din particule cu dimensiuni mici, ce determină o suprafaţă globală mare, de ordinul a 188 m^2/g. Prin autoclavare, o dată cu organizarea cristalină, pe măsura creşterii temperaturii, suprafaţa specifică scade. O scădere bruscă a suprafeţei de la valori de ordinul a sute de m^2/g, la valori de ordinul a zeci de m^2/g, se produce la temperatura de 200°C, însoţită de transformarea de fază. Organizarea cristalină cea mai bună, ce corespunde temperaturii de

300°C, are ca efect o scădere și mai mare a suprafeței specifice, la valori < 5 m^2/g.

Din analizele structurale efectuate rezultă că alumina de tip A este un boehmit insuficient cristalizat, caracterizat prin spectru de raze X cu linii difuze; prin menținere în contact cu soluția-mamă (alumina tip B), aceasta se modifică structural, în spectrul de raze X apărînd suplimentar și unele linii caracteristice ale bayeritului. Apariția bayeritului este confirmată și de analiza termodiferențială, prin prezența picului endoterm la temperatura de 190°C. Din curbele ATG și ATD s-a apreciat în probă o cantitate de 17% bayerit (fig. 7).

Prin maturare prelungită timp de 26 zile (alumina tip C), s-a continuat procesul de organizare a boehmitului insuficient cristalizat la β-trihidrat de aluminiu (bayerit). Astfel, spectrul de raze X conține în principal liniile caracteristice bayeritului alături de liniile difuze ale boehmitului insuficient cristalizat. Pe curba termodiferențială, picul de la 298°C este pronunțat, indicînd un conținut de baierit de peste 50% (fig. 8).

Prin autoclavarea aluminelor tip A-C la temperaturi de 250—300°C, s-a obținut un boehmit bine cristalizat. Organizarea cristalină pentru transformare în acest boehmit pur a depins de temperatura și de timpul de autoclavare și nu a fost influențată în mod evident de condițiile de maturare și de compoziția de fază a aluminei inițiale. La temperatura de 250°C, pentru obținerea unui boehmit foarte bine cristalizat, cu suprafață < 5 m^2/g, și o pierdere la calcinare de 15,5%, este necesară o perioadă de minimum 5 ore. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice pentru aluminele 4 și 8 sînt prezentate în figurile 9 și 10; alura picului de la temperatura de 510°C indică prezența boehmitului bine cristalizat.

După 1 oră de autoclavare, transformările de fază se produc numai parțial: spectrul de raze X indică liniile caracteristice unui boehmit mediu cristalizat, asociat cu linii ale bayeritului, pierderea la calcinare este de 26,8%, iar suprafața specifică de 130 m^2/g, caracteristice acestei structuri. La temperatura de 300°C este suficientă o perioadă de autoclavare de 2 ore pentru obținerea unui boehmit pur, cu suprafață specifică foarte scăzută. Transformarea structurală este aproape terminată și după 1 oră de menținere la 300°C (fig. 11), dar suprafața specifică este încă mare; creșterea cristalelor ce are ca efect reducerea suprafeței la valori sub 5 m^2/g se desăvîrșește prin menținere în continuare timp de 1 oră în aceste condiții. Observația este susținută și de aspectul curbei termodiferențiale, ce prezintă un pic mult mai ascuțit la proba 10 față de 4 și 8.

Concluzii

Prin studiile de tratare hidrotermală a aluminelor efectuate s-a pus în evidență posibilitatea obținerii unei alumine cu structură unitară. Prin autoclavarea unor alumine cu compoziție de fază diferită, la temperaturi de 250—300°C, timp de 2—5 ore rezultă o alumină cu structură și textură corespunzătoare boehmitului bine cristalizat, format din cristale de dimensiuni mari, cu suprafață specifică scăzută.

Aluminele de plecare pot fi obținute prin metode diferite: prin procedeul Bayer din aluminat de sodiu sau prin precipitare din soluții de săruri de aluminiu cu amoniac.

Din punctul de vedere al compoziției de fază, aluminele precursoare pot fi: hidrargilit, geluri de alumină rezultate imediat după precipitare cu legături prin punți „ol" (OH^-) sau punți „oxo" (O^{2-}), sau amestecuri de gel și faze cristaline (bayerit), obținute prin maturare.

Faptul că se pot autoclava cu aceleași rezultate alumine de precipitare cu structură și textură diferită face posibilă alegerea unor tipuri de alumină preparate în condiții variate, dar economice, și neglijarea precauțiilor în menținerea strictă a parametrilor de precipitare și tratare ulterioară.

Prin deshidratarea termică a boehmitului bine cristalizat, se obține o alumină activă cu compoziție de fază și textură unitară (γ-Al_2O_3), ce constituie un suport catalitic excelent pentru o serie de catalizatori utilizați în procese petrochimice.

În afara texturii și structurii caracteristice a γ-Al_2O_3, ce o diferențiază de alte tipuri de alumină activă, acesteia îi este caracteristică și o anumită aciditate a suprafeței. Prin determinări de centre acide, din spectrele de absorbție în infraroșu ale probelor de alumină inițiale și autoclavate, activate la temperatura de 600°C, după absorbție de piridină, au rezultat diferențe în raportul concentrației centrelor acide Lewis și Brönsted. Alumina maturată timp de 26 zile conține un număr mai mare de centre donoare Brönsted, decît alumina nematurată.

După autoclavare și activare la 600°C, atît a boehmitului rezultat din alumina Bayer, cît și a celui rezultat din alumina de precipitare, se obține o alumină în care centrele Lewis acceptoare sînt într-o cantitate mult mai mare față de centrele Brönsted.

Menținerea unei anumite proporții între numărul de centre Lewis și Brönsted poate fi responsabilă pentru obținerea anumitor performanțe ale catalizatorilor preparați din acest tip de alumină. În acest fel, din materialul experimental prezentat, cît și din concluziile rezultate, reiese importanța operației de tratament hidrotermal pentru obținerea unui suport catalitic reproductibil cu performanțe superioare și structură reproductibilă.

Bibliografie

1. Nicolescu, A., Gruia, M. și Nicolescu, I. V. Rev. Chim. **16**, 142, 1965, p. 550.
2. Yamaguchi, G., Yanagida, H. și One S. Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 5, 1964, p. 752.
3. Lippens, B. C. Structure and texture of aluminas Dr. Thesis, Delft, 1961.
4. Yamaguchi, G. și Chin, W. C. Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 3, 1968, p. 741.
5. Tertian, R. și Papée, D., Compt. Rend. **236**, 1964, p. 1565, 1668.
6. Certov, V. M., Zelențov, V. I. și Neimark, I. E. Doclad. A. N., **196**, 4, 1971, p. 885.
7. Filotti, T., Bucur, V. și colab. Petrol Gaze, **19**, supliment 1967, p. 91.
8. Calvet, E., Thibon, H. și Gambino, M. Bul. Soc. Chim. Fr. 1964, p. 2132.

D. Ausländer, Lia Oniţiu şi Aurelia Ciupe

COMPRESIBILITATEA SOLUŢIILOR APOASE ALE UNOR HALOGENURI

V. Bromurile metalelor alcaline

Proprietăţile elastice ale corpurilor se reflectă în valoarea parametrilor de propagare a undelor ultrasonice.

De asemenea, schimbarea acestor proprietăţi datorită intervenţiei unor anumiţi factori se poate urmări prin intermediul mărimilor acustice. Natura perturbărilor cunoscute ale echilibrului permite astfel corelarea rezultatelor cu proprietăţile structurale ale mediului de propagare.

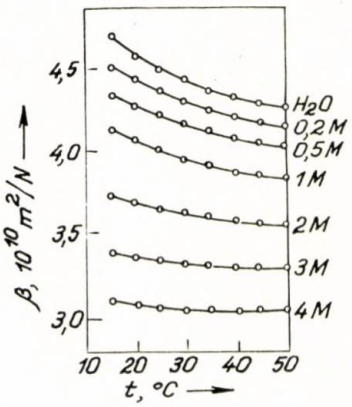


Fig. 1. Variaţia compresibilităţii adiabatice cu temperatura, pentru soluţiile de LiBr.

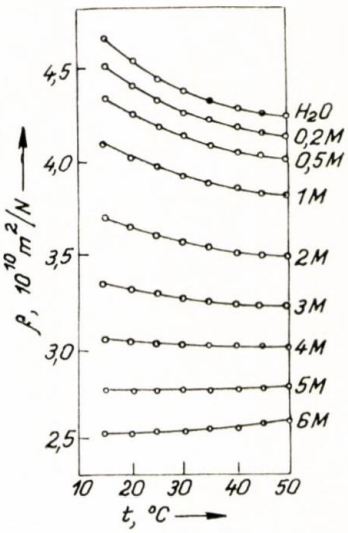


Fig. 2. Variaţia compresibilităţii adiabatice cu temperatura, pentru soluţiile de NaBr.

În această lucrare, care continuă cercetările anterioare sistematice ale proprietăţilor acustice în soluţiile apoase de halogenuri, se studiază compresibilitatea adiabatică în soluţiile bromurilor de Li, Na şi K, [1, 2, 3].

Procedeul experimental

Coeficientul de compresibilitate adiabatică s-a calculat cu ajutorul relaţiei:

$$\beta_{ad} = \frac{1}{\rho v^2} \tag{1}$$

ρ reprezintă densitatea soluţiei, extrasă din tabelele de constante [4];

v — viteza de propagare a ultrasunetului.

Pentru măsurarea vitezei s-a utilizat metoda difracţiei luminii monocromatice pe un cîmp ultrasonic perpendicular [5].

Generatorul de ultrasunete, de construcţie proprie, era dotat cu stabilizator şi cu frecvenţmetru tranzistorizat.

Caracteristicile instalaţiei sînt următoarele:
Frecvenţa: $\nu = 2$ MHz $\pm$ 2 kHz
Lungimea de undă a luminii: $\lambda = 5460{,}74$ Å
Distanţa focală: $F = 171{,}9$ cm

Valorile vitezei au fost calculate din:

$$v = \frac{F\lambda\nu}{d} \tag{2}$$

unde d (distanţele dintre maximele figurilor de difracţie) a fost măsurat la un comparator Zeiss. Rezultatele obţinute au fost afectate de erori de aproximativ 0,3 %.

Domeniul de lucru a cuprins soluţii de diferite concentraţii, de la solventul pur pînă în vecinătatea concentraţiei de saturaţie şi un interval de temperaturi cuprins între 15 şi 50°C.

Rezultate experimentale

Curbele de variaţie a coeficientului de compresibilitate adiabatică cu temperatura pentru soluţiile apoase de LiBr, NaBr şi KBr sînt prezentate în figurile 1, 2 şi 3, la toate concentraţiile pentru care s-au efectuat măsurătorile.

În general, comportarea sărurilor faţă de creşterea de temperatură este analogă. În toate cazurile, valorile lui β_{ad} sînt mai mici decît în apă, prezentînd la majoritatea concentraţiilor gradiente negative de temperatură. Sînt, de asemenea, evidente micşorarea

pantelor curbelor cu creşterea temperaturii şi deplasarea, în consecinţă, a minimului compresibilităţii spre valori mai mici de temperatură, proporţional cu creşterea de concentraţie.

De asemenea se remarcă tendinţa de liniaritate a curbelor $\beta_{ad} = f(t)$ cu creşterea concentraţiei, precum şi apariţia, la anumite temperaturi şi concentraţii, a valorilor pozitive pentru: $\left(\frac{\partial \beta}{\partial t}\right)_c$.

Astfel, pentru soluţia de NaBr, la concentraţia 5 M, compresibilitatea adiabatică nu variază cu temperatura în întregul interval studiat, proprietate care probabil se menţine într-un domeniu şi mai larg. Pentru celelalte două soluţii, nu s-a pus în evidenţă acest fenomen decît pentru intervale foarte limitate de temperaturi, de aproximativ 5°C, în soluţia de KBr, reprezentînd minimul estompat al compresibilităţii în urma scăderii efectului de temperatură cu creşterea concentraţiei; astfel, la 3M, acesta se pune în evidenţă pentru: $t = 45°C$, deplasîndu-se la $c =$ $= 4M$ la temperatura de 40°C.

Minimul menţionat nu s-a observat în condiţiile experimentale date la LiBr, iar la NaBr corespunde la concentraţia 6M pentru temperatura de aproximativ 25°C.

Dependenţa de concentraţie a compresibilităţii adiabatice, reprezentată în figurile 4, 5 şi 6 pentru soluţiile bromurilor de Li, Na şi K, este caracterizată prin aceleaşi analogii.

Valorile sînt în toate cazurile sub cele corespunzătoare apei. În soluţiile diluate se remarcă un efect mai puternic al creşterii de concentraţie asupra compresibilităţii, care în continuare tinde spre: $\left(\frac{\partial \beta}{\partial c}\right)_t =$ $=$ constant. Valorile mai mari ale compresibilităţilor corespunzătoare temperaturilor mai mici suferă modificări mai intense prin mărirea concentraţiei, mai ales în regiunea soluţiilor diluate.

Ca urmare, izotermele compresibilităţilor devin convergente, arătînd tendinţe de intersecţie pentru LiBr; aceasta se produce pentru temperaturi mai mari la KBr şi pentru toate temperaturile la NaBr.

Pentru condiţii identice de temperatură şi concentraţie molară, compresibilitatea variază în funcţie de proprietăţile ionilor din soluţie.

Se observă că valorile β_{ad} sînt aproximativ identice pentru soluţiile bromurilor de sodiu şi potasiu şi în întregul domeniu mai mici decît cele pentru bromura de litiu.

Interpretarea rezultatelor

Valorile compresibilităţii soluţiilor reflectă anumite structuri, iar modificarea acestei mărimi cu temperatura şi concentraţia rezultă din procesul de transformare spre stările de echilibru adecvate interacţiunilor dintre cîmpurile de forţe, în condiţiile experimentale date.

Caracterul polar al moleculelor solventului determină existenţa efectelor opuse ale agitaţiei termice. Astfel, apa şi soluţiile apoase suferă modificări de compresibilitate cu creşterea temperaturii, atît în urma dilatării, cît şi a modificărilor structurale rezultate prin scăderea procentului de molecule asociate.

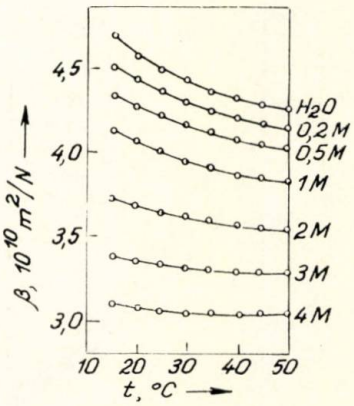


Fig. 3. Variaţia compresibilităţii adiabatice cu temperatura, pentru soluţiile de KBr.

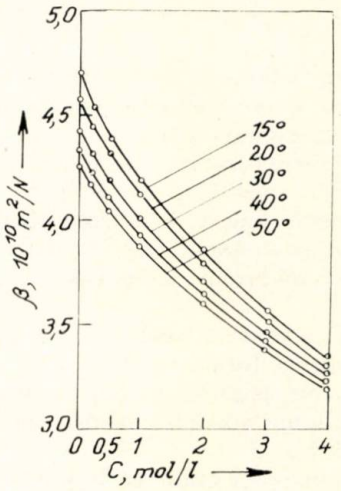


Fig. 4. Variaţia compresibilităţii adiabatice cu concentraţia soluţiilor de LiBr.

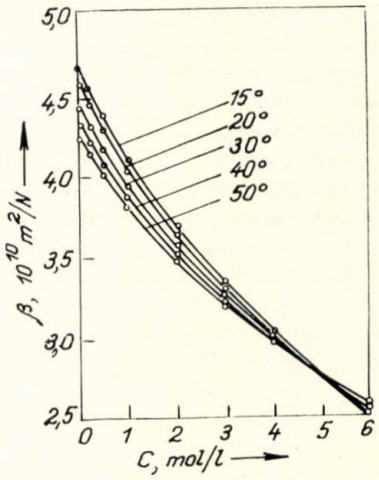


Fig. 5. Variaţia compresibilităţii adiabatice cu concentraţia soluţiilor de NaBr.

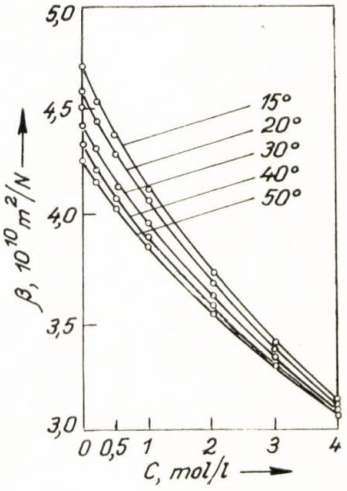


Fig. 6. Variația compresibilității adiabatice cu concentrația soluțiilor de KBr.

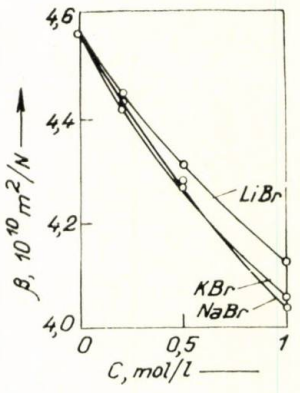


Fig. 7. Variația comparativă a compresibilității adiabatice în cele trei soluții de electroliți.

Cele două acțiuni opuse au drept urmare creșterea sau scăderea compresibilității adiabatice, în funcție de semnul rezultantei acestora.

Cea mai mare parte a domeniului cercetat se caracterizează prin coeficienți negativi de temperatură. Această situație indică dominarea efectului agitației termice de rupere a legăturilor de hidrogen și, implicit, deplasarea echilibrului în sensul structurilor mai compacte.

Interacțiunile ion-solvent, prin desfacerea moleculelor asociate și formarea sferelor de hidratare, se suprapun peste efectele agitației termice, în sensul limitării acțiunii acestora asupra modificărilor de compresibilitate.

Drept urmare, cu creșterea concentrației se micșorează gradientele de temperatură ale compresibilității, astfel încît pentru o concentrație determinată β_{ad} devine independent de temperatură. Pentru condiții de concentrație molară egală, viteza procesului este proporțională cu greutatea moleculară a electrolitului.

Mărirea concentrației la temperatură constantă modifică în sens invers compresibilitatea soluției, prin desfacerea legăturilor de hidrogen și formarea sferelor de hidratare în jurul ionilor, în condițiile creșterii densității soluțiilor [6].

Interacțiunile electrostatice depind de proprietățile ionilor, ceea ce explică comportarea diferită în privința compresibilității celor trei soluții. Anionul fiind același în cazurile studiate, pentru explicarea deosebirilor constatate experimental se impune luarea în considerare a cationilor. Curbele pentru cei trei electroliți sînt destul de apropiate, cele pentru Na și K practic confundîndu-se. Considerînd hidratarea ionului Br^- aceeași în fiecare soluție la concentrație egală, se pare că ionii de rază mai mare, se solvatează mai puternic [7]. Sarcinile electrice ale ionilor fiind egale, probabil că dimensiunile lor influențează în acest caz, efectele fiind mai puternice pentru cei cu suprafață utilă mai mare.

Ionii de litiu, datorită densităților lor de sarcină mai mari, interacționează puternic cu solventul, care va suferi o polarizare intensă. Totodată, interacțiunile ion-ion duc la micșorarea polarizabilității, cu atît mai mult cu cît cationul este mai mic și anionul mai mare, efecte ce se repercutează asupra structurii soluției respective, în sensul măririi compresibilității.

Concluzii

1. Compresibilitatea adiabatică a soluțiilor apoase de LiBr, NaBr și KBr depinde de temperatură și concentrație.

2. Coeficientul de temperatură a compresibilității adiabatice variază cu concentrația, schimbarea de semn deplasîndu-se spre valori mici de temperatură.

3. Proprietățile cationilor intervin asupra compresibilității soluțiilor, efectul depinzînd de raza acestora.

Bibliografie

1. Ausländer, D. și Oniţiu, L. J. Chim. Phys. **67**, nr. 9, 1970, p. 1557.
2. Ausländer, D. și Oniţiu, L. Acustica, **24**, nr. 4, 1971, p. 205.
3. Ausländer, A., Şerban, C. și Dăbală, I. Hochfrequenztech Elektroakustik **80**, nr. 1, 1971, p. 10.
4. Timmermanns, J. The Physico-Chemical Constants of binary Systems in Concentrated Solutions, **III**, New York, 1960.
5. Tintea, H., Oniţiu, L. și Ausländer, D. Studia Univ. Babeş Bolyai, ser. Math – Phys., **1**, 1969, p. 135.
6. Nomoto, O. și Endo, H. Bull Chem. Soc. Japan, **43**, nr. 9, p. 2718.
7. Dubinina, E. F. și Kudriavţev, V. V. J. fiz. him. **31**, nr. 10, 1957, p. 2191.

L. Badea

Model matematic pentru calculul bilanțului de materiale al sistemelor chimice cu recicluri complexe

Într-o lucrare anterioară (1) au fost prezentate ecuațiile de calcul al bilanțului de materiale, stabilite conform teoriei recirculației.

S-a considerat un proces format dintr-un reactor și o instalație de separare a produselor de reacție, cu un reciclu format din materia primă netransformată.

Preocupările pentru valorificarea din ce în ce mai ridicată a materiilor prime au dus la necesitatea recirculării în proces nu numai a materiilor prime netransformate, ci și a unor produse de reacție secundare.

Dacă în cazul pirolizei etanului, în vederea obținerii etilenei, este necesară numai recircularea etanului netransformat, în cazul pirolizei hidrocarburilor mai grele (propan, butan, fracțiune C_5 etc.) se recomandă, pe lîngă recircularea materiei prime netransformate, și recircularea hidrocarburilor mai ușoare decît aceasta, care rezultă consecutiv în proces.

Astfel, în cazul pirolizei propanului procesul cuprinde recircularea: *1)* propanului netransformat, *2)* etanului separat din produsele de reacție ale propanului și *3)* etanului netransformat la piroliza acestuia, iar în cazul pirolizei butanului procesul cuprinde recircularea: *1)* butanului netransformat, *2)* propanului separat din produsele de reacție ale butanului, *3)* etanului separat din produsele de reacție ale butanului, *4)* propanului netransformat la piroliza acestuia, *5)* etanului separat din produsele de reacție ale propanului și *6)* etanului netransformat la piroliza acestuia.

Ecuațiile generale ale bilanțului de materiale pentru un sistem cu recicluri complexe

Se consideră un sistem format dintr-un grup de reactoare și instalațiile de separare a produselor de reacție respective.

Prin „sistem" se înțelege un ansamblu de elemente (subsisteme) (diviziuni abstracte și arbitrare ale unui proces) care sînt legate între ele printr-un flux de materiale și/sau -flux de informații.

La o trecere oarecare *n* a materiei prime proaspete prin sistem (*n* corespunde regimului staționar al procesului), aceasta este transformată parțial într-un amestec format din produs finit și materii prime secundare. Materia primă netransformată și materiile prime secundare sînt separate de produsul finit și sînt recirculate în sistem, unde, în continuare, sînt transformate în produs finit.

Pentru stabilirea ecuațiilor de bilanț de materiale al sistemului cu recicluri complexe, se consideră că acesta este format din *m* subsisteme, fiecare subsistem fiind corespunzător transformării unei materii prime, și, de asemenea, că la trecerea *n* a materiei prime proaspete prin sistem procesul este staționar din punctul de vedere al constanței debitelor (de materie primă proaspătă — produse finite și produse recirculate) și a condițiilor de lucru.

În figura 1 este prezentată schema sistemului cu recicluri complexe, format dintr-un număr oarecare *m* de subsisteme.

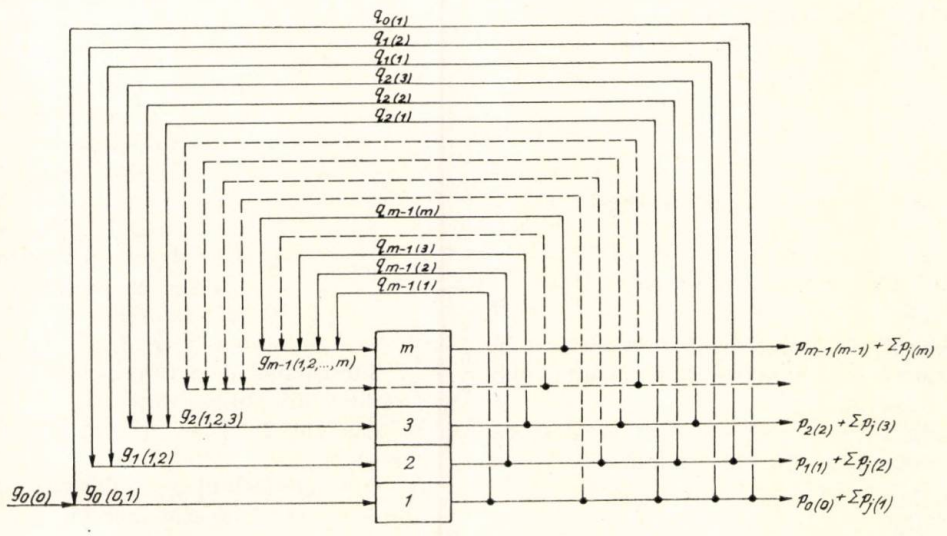


Fig. 1

Modelul matematic pentru calculul bilanțului de materiale al sistemului se elaborează pe baza modelelor de bilanț al subsistemelor 1, 2, 3,.., m.

Subsistemul 1 este alimentat cu un amestec format dintr-un component oarecare $0(0)$, care constituie materia primă proaspătă, și din componentul netransformat $0(1)$, recirculat după separarea sa din amestecul de produse de reacție.

La trecerea n a amestecului prin subsistemul 1 componentul $0(0)$, $0(1)$ se transformă parțial în componenți $1(1)$, $2(1)$, $3(1)$, ..., $m-1(1)$, care sînt materii prime secundare și componenți $j(1) = m(1)$, $m + 1$ (1), $m + 2(1)$,..., $m + w(1)$, care sînt produs finit.

Componenții 1 (1), $2(1)$, $3(1)$,..., $m-1(1)$ separați din produsele de reacție sînt recirculați la subsistemele 2, 3, 4,..., m.

În conformitate cu cele stabilite în lucrarea menționată [1], ecuațiile de bilanț de materiale pentru subsistemul 1 sînt:

$$g_{o(o,1)} = k_{o(1)}\, g_{o(o)} \tag{1.1}$$

$$k_{o(1)} = \frac{a_{j(1)}}{1 - r_{o(1)}} \tag{1.2}$$

$$q_{o(1)} = g_{o(o,1)} = g_{o(o)} \tag{1.3}$$

unde:

$g_{o(o)}$ este debitul de component $0(0)$ (proaspăt) care alimentează sistemul;

$g_{o(o,1)}$ — debitul total de component $0(0)$ și $0(1)$ (recirculat) care alimentează subsistemul 1;

$k_{o(1)}$ — coeficientul de recirculație al componentului $0(1)$ la subsistemul 1;

$a_{j(u)}$ — raportul dintre cantitatea de component $j(u)$ (produs finit) rezultat din subsistemul u și cantitatea de component $0(0)$, respectiv $i(1)$, care alimentează subsistemul (randamentul de recuperare al componentului $j(u)$ în subsistemul u) ($j = m$, $m + 1$, $m + 2$,..., $m + w$; $i = 1, 2, 3$, ..., $m-1$; $u = 1, 2, 3$,..., m);

$r_{o(1)}$ — raportul dintre cantitatea de component $0(1)$ netransformat în subsistemul 1 și cantitatea totală de component $0(0)$, $0(1)$ care alimentează subsistemul 1 (la o trecere);

$q_{o(1)}$ — debitul de component $0(1)$ care este recirculat la subsistemul 1.

Debitul de produs finit rezultat din subsistemul 1 este:

$$p_{o(o)} + \Sigma p_{j(1)} = (1 - a_{j(1)})\, g_{o(o)} + \Sigma k_{o(1)} g_{o(o)} c(1)_{j(1)} \tag{1.4}$$

$p_{o(o)}$ este debitul de component $0(0)$ rămas în amestec cu produsul finit rezultat din subsistemul 1;

$p_{j(u)}$ — debitul de component $j(u)$ rezultat ca produs finit din subsistemul u ($j = m$, $m + 1$, $m + 2$,..., $m + w$; $u = 1, 2, 3$, ...m);

$c(1)_{j(1)}$ — randamentul de transformare (conversie) a componentului $0(0)$ în component $j(1)$, la o trecere prin subsistemul 1 ($j = m$, $m + 1$, $m + 2$,..., $m + w$).

Subsistemul 2 este alimentat cu component 1(1) (rezultat din subsistemul 1) și — 1(2) (netransformat în subsistemul 2).

Din subsistemul 2 rezultă componenții 2(2), 3(2),..., $m-1(2)$, care sînt materii prime secundare, și componenții $j(2) = m(2)$, $m + 1(2)$, $m + 2(2)$,..., $m + w(2)$, care sînt produs finit.

Componentul 1(2) este recirculat la subsistemul 2 și componenții 2(2), 3(2),..., $m-1(2)$ — la subsistemele 3, 4,..., m.

Deoarece componentul 1(1) este materia primă pentru subsistemul 2, pot fi scrise, în mod similar ca pentru subsistemul 1, următoarele ecuații de bilanț de materiale:

$$q_{1(1)} = k_{o(1)}\, c(1)_{1(1)}\, g_{o(o)} \tag{2.1}$$

$$g_{1(1,2)} = k_{1(2)}\, q_{1(1)} \tag{2.2}$$

$$k_{1(2)} = \frac{a_{j(2)}}{1 - r_{1(2)}} \tag{2.3}$$

$$q_{1(2)} = g_{1(1,2)} - q_{1(1)} \tag{2.4}$$

$$p_{1(1)} + \Sigma p_{j(2)} = (1 - a_{j(2)})\, q_{1(1)} + \Sigma k_{1(2)}\, q_{1(1)}\, c(1)_{j(2)} \tag{2.5}$$

unde:

$q_{i(u)}$ este debitul de component $i(u)$ care este recirculat la subsistemul u ($i = 1, 2, 3$, ..., $m-1$: $u = 1, 2, 3$,..., m);

$c(1)_{i(1)}$ — randamentul de transformare a componentului $0(0)$ în component $i(1)$, la o trecere prin subsistemul 1 ($i = 1, 2, 3$, ..., $m-1$);

$c(1)_{j(u)}$ — randamentul de transformare a componentului $i(1)$ în component $j(u)$, la o trecere prin subsistemul u ($i = 1, 2, 3$, ...,$m-1$); $j = m$, $m + 1$, $m + 2$,..., $m + w$; $u = 2, 3$,..., m);

$g_{i(1,2...,u)}$ — debitul total de component $i(1)$, $i(2)$, $i(3)$,..., $i(u)$ care alimentează subsistemul u ($i = 1, 2, 3$,..., $m-1$; $u = 2, 3, 4$,..., m);

$k_{i(u)}$ — coeficientul de recirculație al componentului $i(u)$ la subsistemul u ($i = 1, 2, 3$,..., $m-1$; $u = 2, 3$,..., m);

$r_{i(u)}$ — raportul dintre cantitatea de component $i(u)$ netransformat în subsistemul u și cantitatea totală de component $i(1)$, $i(2)$, $i(3)$,..., $i(u)$ care alimentează subsistemul la o trecere ($i = 1, 2, 3$,..., $m-1$; $u = 2, 3$,..., m);

$p_{i(u)}$ — debitul de component $i(u)$ rămas în amestec cu produsul finit rezultat din subsistemul u ($i = 1, 2, 3$,..., $m-1$; $u = 1, 2, 3$,..., m);

Subsistemul 3 este alimentat cu component 2(1) (rezultat din subsistemul 1), — 2(2) (rezultat din subsistemul 2) și — 2(3) (netransformat în subsistemul 3).

Din subsistemul 3 rezultă componenții 3(3), 4(3), ..., $m-1(3)$ care sînt materii prime secundare, și componenți $j(3) = m(3)$, $m + 1(3)$, $m + 2(3)$,..., $m + w(3)$ care sînt produs finit.

Componentul 2(3) este recirculat la subsistemul 3 și componenții 3(3), 4(3),..., $m-1$(3) sînt recirculați la subsistemele 4, 5,..., m.

Ecuațiile de bilanț de materiale pentru subsistemul 3 sînt:

$$q_{2(1)} = k_{o(1)}\, c(1)_{2(1)}\, g_{o(o)} \tag{3.1}$$

$$q_{2(2)} = k_{1(2)}\, c(1)_{2(2)}\, q_{1(1)} \tag{3.2}$$

$$g_{2(1,2,3)} = k_{2(3)}\, q_{2(1)} \tag{3.3}$$

$$k_{2(3)} = \frac{a_{j\,(3)}}{1 - r_{2(3)}} \tag{3.4}$$

$$q_{2(3)} = g_{2(1,2,3)} - q_{2(1)} - q_{2(2)} \tag{3.5}$$

$$p_{2(2)} + \Sigma p_{j(3)} =$$

$$= (1 - a_{j(3)})\,(q_{2(1)} + q_{2(2)}) + \Sigma k_{2(3)}\,(q_{2(1)} + q_{2(2)})\, c(1)_{j(3)} \tag{3.6}$$

Subsistemul oarecare m este alimentat cu componenții $m-1$(1), $m-1$(2), $m-1$(3),..., $m-1$(m).

Din subsistem rezultă componenții $j(m) = m(m)$, $m + 1(m)$, $m + 2(m)$,..., $m + w(m)$, care reprezintă produs finit.

Componentul $m-1(m)$ este recirculat la subsistem.

Ecuațiile de bilanț de materiale pentru subsistemul m sînt:

$$q_{m-1(1)} = k_{o(1)}\, c(1)_{m-1\,(1)}\, g_{o(o)} \tag{m.1}$$

$$q_{m-1(2)} = k_{1(2)}\, c(1)_{m-1\,(2)}\, q_{1(1)} \tag{m.2}$$

$$q_{m-1(3)} = k_{2(3)}\, c(1)_{m-1\,(3)}\, q_{2(1)} \tag{m.3}$$

.....

$$q_{m-1\,(m-1)} = k_{m-2(m-1)}\, c(1)_{m-1(m-1)}\, q_{m-2(1)} \tag{$m.m$—1}$$

$$g_{m-1(1,2,\ldots,m)} = k_{m-1(m)}\, q_{m-1(1)} \tag{$m.m$.}$$

$$k_{m-1(m)} = \frac{a_{j\,(m)}}{1 - r_{m-1\,(m)}} \tag{$m.m$+1}$$

$$q_{m-1(m)} = g_{m-1(1,2\cdots m)} - q_{m-1(1)} - q_{m-1(2)} - \ldots - q_{m-1(m-1)} \tag{$m.m$+2}$$

$$p_{m-1(m-1)} + \Sigma p_{j(m)} = (1 - a_{j(m)})\,(q_{m-1(1)} + q_{m-1(2)} + \ldots q_{m-1(m-1)}) + \Sigma k_{m-1(m)}\,(q_{m-1(1)} + q_{m-1(2)} + \ldots + q_{m-1(m-1)})\, c(1)_{j(m)} \tag{$m.m$+3}$$

Pentru sistemul format din m subsisteme mai pot fi scrise următoarele ecuații globale:

$$G_{o,i} = g_{0(0,1)} + g_{1(1,2)} + g_{2(1,2,3)} + \ldots + g_{m-1(1,2,\ldots m)} \tag{$m.m$+4}$$

$$Q_{o,i} = q_{0(1)} + q_{1(1)} + q_{1(2)} + q_{2(1)} + q_{2(2)} + q_{2(3)} \ldots + q_{m-1(1)} + q_{m-1(2)} + \ldots + q_{m-1(m)} \tag{$m.m$+5}$$

$$P_{o,i,j} = p_{o(o)} + p_{1(1)} + p_{2(2)} + \ldots + p_{m-1(m-1)} + \Sigma p_{j(1)} + \Sigma p_{j(2)} + \ldots + \Sigma p_{j(m)} \tag{$m.m$+6}$$

$$C_{j(1,2,\ldots,m)} = \frac{p_{j(1)}}{g_{o(o)}} + \frac{p_{j(2)}}{g_{6(o)}} + \frac{p_{j(3)}}{g_{o(o)}} + , \ldots + \frac{p_{j(m)}}{g_{o(o)}} \tag{$m \cdot m$+7}$$

unde:

$G_{o,i}$ este debitul de componenți $o(o)$, $o(1)$ și $i(u)$ care alimentează sistemul ($i = 1,2,3,\ldots, m-1$; $u = 1,2,3,\ldots, m$);

$Q_{o,i}$ — debitul de componenți $o(o)$, $o(1)$ și $i(u)$ care sînt recirculați în sistem ($i = 1, 2, 3,\ldots, m-1$; $u = 1, 2, 3,\ldots, m$);

$P_{o,i,j}$ — debitul de componenți $o(o)$, $i(u)$ și $j(u)$ rezultați din sistem ($i = 1, 2, 3,\ldots, m-1$; $j = m, m + 1, m + 2,\ldots, m + w$; $u = 1, 2, 3,\ldots, m$);

$C_{j(1,2,\ldots,u)}$ — randamentul de transformare al componentului $o(o)$ în component $j(u)$ la trecerea oarecare n prin sistem ($j = m, m + 1, m + 2,\ldots, m + w$; $u = 1,2, 3,\ldots, m$).

Etapele de calcul pentru bilanțul de materiale al unui proces, prezentat simplificat sub forma unui sistem format din m subsisteme, cu recicluri complexe, sînt:

1. Determinarea, pe baza datelor experimentale, a valorilor mărimilor:

$$c(1)_{i(1)},\ c(1)_{j(1)},\ a_{j(u)}\ r_{o(1)} \text{ și } r_{i(u)};$$

2. Calculul valorilor $k_{o(1)}$ și $k_{i(u)}$ cu ajutorul ecuațiilor (1.2), (2.3), (3.4),..., ($m.m + 1$).

3. Calculul valorilor $q_{o(1)}$, $q_{i(u)}$, $g_{o(o,1)}$ și $g_{i(1,2,\ldots,u)}$ cu ajutorul ecuațiilor (1.1) — (1.3), (2.1) — (2.4), (3.1) — (3.5),..., ($m \cdot 1$) — ($m \cdot m + 2$).

4. Calculul valorilor $p_{o(o)} + \Sigma p_{j(1)}$ și $p_{i(u)} + \Sigma p_{j(u)}$ cu ajutorul, ecuațiilor (1.4), (2.5), (3.6),..., ($m.m$ + 3).

5. Determinarea debitului total de componenți care alimentează sistemul, cu ajutorul ecuației ($m.m + 4$).

6. Determinarea debitului total de componenți care sînt recirculați, cu ajutorul ecuației (m.m + 5).

7. Determinarea debitului total de produs finit cu ajutorul ecuației ($m.m + 6$).

8. Determinarea randamentului de transformare a materiei prime în produs finit, cu ajutorul ecuației ($m.m + 7$).

9. Verificarea bilanțului de materiale al sistemului:

$$g_{o(o)} = P_{o,i,j}$$

$$G_{o,i} = g_{o(o)} + Q_{o,i}$$

$$g_{o(o,1)} = q_{o(1)} + q_{1(1)} + q_{2(1)} + \ldots + q_{m-1(1)} + p_{o(o)} + \Sigma p_{j(1)}$$

$$g_{1(1,2)} = q_{1(2)} + q_{2(2)} + \ldots q_{m-1(2)} + p_{1(2)} + \Sigma p_{j(2)}$$

$$g_{2(1,2,3)} = q_{2(3)} + q_{3(3)} + \ldots + q_{m-1(3)} + p_{2(2)} + \Sigma p_{j(3)}$$

.....

$$g_{m-1\,(1,2,\ldots,m)} = q_{m-1(m)} + p_{m-1(m-1)} + \Sigma p_{j(m)}$$

Modelul matematic constituit din sistemul de ecuații (1.1) — ($m.m + 7$) poate fi folosit pentru calculul bilanțului de materiale al unui proces chimic cu recicluri complexe (reciclu de materie primă netransformată, de materii prime secundare rezultate în proces și de materii prime secundare netransformate), cunoscînd debitul de materie primă proaspătă care alimentează procesul, randamentele de transformare la o trecere a materiilor prime și randamentele de recuperare a produselor finite.

Alegerea variantei optime de bilanț de materiale implică și interpretarea economică a necesității recirculării materiilor prime secundare.

O metodă indicată pentru aceasta este programarea dinamică, avînd în vedere faptul că sistemul care reprezintă procesul cu recicluri complexe poate fi considerat că este format din mai multe subsisteme.

În conformitate cu principiul optimizării dinamice, beneficiul maxim corespunzător stadiului 1 (subsistemului 1), exprimat ca o diferență între valoarea cantităților de componenți intrate și cea a cantită-

ților ieșite, ținînd seamă de costurile de fabricație respective, este:

$$f_1(g_{0(0,1)}) = \max_{g_{0(0)}} \Big(\sum p_{j(1)} (v'_{j(1)} - v_{j(1)}) + q_{1(1)} v'_1 + q_{2(1)} v'_2 + \\ + \cdots + q_{m-1\,(1)} v'_{m-1} - g_{0(0)} v'_0 \Big) \qquad (1)$$

unde:

$v'_{j(u)}$ este prețul de vînzare al componentului $j(u)$ ($j = m, m+1, m+2, \ldots, m+w$; $u = 1, 2, 3, \ldots, m$);
$v_{j(u)}$ — prețul de cost al componentului $j(u)$;
v'_i — prețul de vînzare al componentului i ($i = 1, 2, 3, \ldots, m-1$);
v'_0 — prețul de vînzare al componentului $o(o)$.

Beneficiul maxim corespunzător stadiilor 2 (subsistemului 2) și N (subsistemului m) este:

$$f_2(g_{1(1,2)}) = \max_{g_{0(0)}} \Big(\sum p_{j(2)} (v'_{j(2)} - v_{j(2)}) + q_{2(2)} v'_2 + q_{3(2)} v'_3 + \\ + \cdots + q_{m-1(2)} v'_{m-1} - q_{1(1)} v'_1 + f_1(g_{0(0,1)}) \Big) \qquad (2)$$

$$f_N(g_{N-1\,(0,1,2,\ldots,N)}) = \max_{g_{0(0)}} \Big(\sum p_{j(N)} (v'_{j(N)} - v_{j(N)}) + q_{0(N)} v'_0 + \\ + q_{1(N)} v'_1 + q_{2(N)} v'_2 + \cdots + q_{m-1\,(N)} v'_{m-1} - q_{N-1\,(0)} v'_{N-1} - \\ - q_{N-1\,(1)} v'_{N-1} - q_{N-1\,(2)} v'_{N-1} - \cdots - q_{N-1\,(m-1)} v'_{N-1} + \\ + f_{N-1}(g_{N-2\,(0,1,2,\ldots,N-1)}) \Big) \qquad (n)$$

N este numărul de stadii ale sistemului numerotate în sensul desfășurării procesului ($N = 1, 2, 3, \ldots, N$).

Varianta optimă de bilanț de materiale corespunde stadiului la care beneficiul exprimat prin ecuația (n) are valoarea maximă, ceea ce corespunde, de altfel, deciziei optime de alegere a schemei tehnologice.

Exemplu:

Se consideră procesul de obținere a produselor *D*, *E*, *F*, *G*, dintre care produsele *E* și *F* sînt produse principale, prin conversia componentului *A*.

Prin conversia componentului *A* se mai obțin, în afara componenților *D*, *E*, *F*, *G*, și componenții *B* și *C*, care sînt materii prime secundare.

Prin conversia componentului B se obțin componenții *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, iar prin conversia componentului *C* se obțin componenții *D*, *E*, *F*, *G*.

După separare, se recirculă în proces componentul *A* netransformat, componenții *B* și *C* rezultați prin conversia componentului *A*, componentul *B* netransformat la conversia acestuia, componentul *C*, rezultat prin conversia componentului *B* și componentul *C*, netransformat la conversia acestuia.

Se cere să se calculeze bilanțul de materiale al procesului în varianta optimă din punctul de vedere al reciclurilor secundare.

Datele inițiale:

Debitul de component *A* (proaspăt) care alimentează procesul:

$$g_{o\,(o)} = 10\,000 \text{ kg/h};$$

Compoziția produselor de conversie rezultate la o trecere prin reactor (% masă) a componenților:

1) *A*	
A (component 0)	10
B (component 1)	3
C (component 2)	5
D (component 3)	24
E (component 4)	13
F (component 5)	18
G (component 6)	27
Total	100
2) *B*	
B	15
C	8
D	23
E	30
F	15
G	9
Total	100
3) *C*	
C	40
D	9
E	47
F	1
G	3
Total	100

Randamentele de recuperare în produsul finit al componenților A, B, C: 0,98 (respectiv 98%).

Prețul de vînzare al materiilor prime:

$v'_0 = 0{,}6$ lei/kg (A);
$v'_1 = 0{,}4$ lei/kg (B);
$v'_2 = 1{,}0$ lei/kg (C);

Prețul de vînzare al produselor finite:

$v'_3 = 0{,}3$ lei/kg (D);
$v'_4 = 3{,}0$ lei/kg (E);
$v'_5 = 1{,}4$ lei/kg (F);
$v'_6 = 0{,}8$ lei/kg (G);

Prețul de cost al produselor finite:

$v_3 = 0{,}3$ lei/kg;
$v_4 = 1{,}9$ lei/kg;
$v_5 = 0{,}85$ lei/kg;
$v_6 = 0{,}8$ lei/kg;

Calculul bilanțului de materiale:

1. Din datele inițiale rezultă că sistemul care reprezintă procesul poate fi considerat că este format din trei subsisteme ($m = 3$) și anume:
subsistemul 1 pentru componentul 0 (*A*);
subsistemul 2 pentru componentul 1 (*B*);
subsistemul 3 pentru componentul 2 (*C*).

$c(1)_{i(1)}$:
$c(1)_{1(1)} = 3/100 = 0{,}03$
$c(1)_{2(1)} = 5/100 = 0{,}05$

$c(1)_{j(1)}$:
$c(1)_{3(1)} = 24/100 = 0{,}24$
$c(1)_{4(1)} = 13/100 = 0{,}13$
$c(1)_{5(1)} = 18/100 = 0{,}18$
$c(1)_{6(1)} = 27/100 = 0{,}27$
$\Sigma c(1)_{j(1)} = \quad = 0{,}82$

$c(1)_{i(2)}$:

$c(1)_{2(2)} = 8/100 = 0,08$

$c(1)_{j(2)}$:

$c(1)_{3(2)} = 23/100 = 0,23$
$c(1)_{4(2)} = 30/100 = 0,30$
$c(1)_{5(2)} = 15/100 = 0,15$
$c(1)_{6(2)} = 9/100 = 0,09$
$\Sigma\, c(1)_{j(2)} = 0,77$

$c(1)_{j(3)}$:

$c(1)_{3(3)} = 9/100 = 0,09$
$c(1)_{4(3)} = 47/100 = 0,47$
$c(1)_{5(3)} = 1/100 = 0,01$
$c(1)_{6(3)} = 3/100 = 0,03$
$\Sigma\, c(1)_{j(3)} = 0,60$

$r_{0(1)} = 10/100 = 0,1$
$r_{1(2)} = 15/100 = 0,15$
$r_{2(3)} = 40/100 = 0,4$

$a_{j(1)},\ a_{j(2)},\ a_{j(3)} = 0,98$

2. Coeficientul de recirculație, calculat cu ecuațiile (1.2), (2.3) și (3.4) este:

$$k_{0(1)} = \frac{0,98}{1-0,1} = 1,08889$$

$$k_{1(2)} = \frac{0,98}{1-0,15} = 1,15294$$

$$k_{2(3)} = \frac{0,98}{1-0,4} = 1,63333$$

3.1. Debitul total de A (component 0(0), 0(1)), care alimentează sistemul, calculat cu ecuația (1.1), este:

$$g_{0(o,1)} = 1,08889 \cdot 10000 = 10888,9 \text{ kg/h}$$

3.2. Debitul de A recirculat (component 0(1)), calculat cu ecuația (1.3), este:

$$q_{0(1)} = 10888,9 - 10000 = 888,9 \text{ kg/h}$$

3.3. Debitul de B recirculat, provenit din A (component 1(1)), calculat cu ecuația (2.1), este:

$$q_{1(1)} = 1,08889 \cdot 0,03 \cdot 10000 = 326,67 \text{ kg/h}$$

3.4. Debitul total de B care alimentează procesul (component 1(1), 1(2)), calculat cu ecuația (2.2), este:

$$g_{1(1\cdot 2)} = 1,15294 \cdot 326,67 = 376,63 \text{ kg/h}$$

3.5. Debitul de B recirculat (component 1(2)), calculat cu ecuația (2.4), este:

$$q_{1(2)} = 376,63 - 326,67 = 49,96 \text{ kg/h}$$

3.6. Debitul de C recirculat, provenit din A (component 2(1)), calculat cu ecuația (3.1), este:

$$q_{2(1)} = 1,08889 \cdot 0,05 \cdot 10000 = 544,44 \text{ kg/h}$$

3.7. Debitul de C recirculat, provenit din B (component 2(2)), calculat cu ecuația (3.2), este:

$$q_{2(2)} = 1,15294 \cdot 0,08 \cdot 326,67 = 30,13 \text{ kg/h}$$

3.8. Debitul total de C recirculat (component 2(1), 2(2), 2(3)), calculat cu ecuația (3.3), este:

$$g_{2(1,2,3)} = 1,63333 \cdot 544,44 = 889,25 \text{ kg/h}$$

3.9. Debitul de C recirculat (component 2(3)), calculat cu ecuația (3.5), este:

$$q_{2(3)} = 889,25 - 544,44 - 30,13 = 314,68 \text{ kg/h}$$

4.1. Debitul de produs finit rezultat din A (component 0(0), 0(1)), calculat cu ecuația (1.4), este:

$$(1-0,98)\ 10000 + 1,08889 \cdot 10000 \cdot 0,82 = 9128,89 \text{ kg/h}$$

sau pe componenți:

D: $p_{3(1)} = 1,08889 \cdot 10000 \cdot 0,24 = 2613,33$ kg/h
E: $p_{4(1)} = 1,08889 \cdot 10000 \cdot 0,13 = 1415,56$ kg/h
F: $p_{5(1)} = 1,08889 \cdot 10000 \cdot 0,18 = 1960,00$ kg/h
G: $p_{6(1)} = 1,08889 \cdot 10000 \cdot 0,27 = 2940,00$ kg/h
$\Sigma\, p_{j(1)} = 1,08889 \cdot 10000 \cdot 0,82 = 8928,89$ kg/h
A: $p_{0(o)} = (1-0,98)\ 10000 = 200,00$ kg/h

4.2. Debitul de produs finit rezultat din B (component 1(1), 1(2)), calculat cu ecuația (2.5), este:

$$(1-0,98)\ 326,67 + 1,15294 \cdot 326,67 \cdot 0,77 = 296,54 \text{ kg/h}$$

sau pe componenți:

D: $p_{3(2)} = 1,15294 \cdot 326,67 \cdot 0,23 = 86,62$ kg/h
E: $p_{4(2)} = 1,15294 \cdot 326,67 \cdot 0,30 = 112,99$ kg/h
F: $p_{5(2)} = 1,15294 \cdot 326,67 \cdot 0,15 = 56,49$ kg/h
G: $p_{6(2)} = 1,15294 \cdot 326,67 \cdot 0,09 = 33,90$ kg/h
$\Sigma\, p_{j(2)} = 1,15294 \cdot 326,67 \cdot 0,77 = 290,00$ kg/h
B: $p_{1(1)} = (1-0,98)326,67 = 6,54$ kg/h

4.3. Debitul de produs finit rezultat din C (component 2(1), 2(2), 2(3)), calculat cu ecuația (3.6), este:

$$(1-0,98)\ (544,44 + 30,13) + 1,63333\ (544,44 + 30,13)\ 0,6 = 574,57 \text{ kg/h}$$

sau, pe componenți:

D: $p_{3(3)} = 1,63333\ (544,44 + 30,13)\ 0,09 = 84,46$ kg/h
E: $p_{4(3)} = 1,63333\ (544,44 + 30,13)\ 0,47 = 441,08$ kg/h
F: $p_{5(3)} = 1,63333\ (544,44 + 30,13)\ 0,01 = 9,39$ kg/h
G: $p_{6(3)} = 1,63333\ (544,44 + 30,13)\ 0,03 = 28,15$ kg/h
$\Sigma\, p_{j(3)} = 1,63333\ (544,44 + 30,13)\ 0,6 = 563,08$ kg/h
C: $p_{2(2)} = (1-0,98)\ (544,44 + 30,13) = 11,49$ kg/h

5. Debitul total de componenți care alimentează sistemul, determinat cu ecuația ($m.m + 4$), este:

$$G_{o,i} = 10888,9 + 376,63 + 889,25 = 12154,78 \text{ kg/h}$$

6. Debitul total de componenți care sînt recirculați, determinat cu ecuația ($m.m + 5$), este:

$$Q_{o,i} = 888,9 + 326,67 + 49,96 + 544,44 + 30,13 + 314,68 = 2154,78 \text{ kg/h}$$

7. Debitul total de produs finit, determinat cu ecuația ($m.m + 6$), este:

$$P_{o,i,j} = 200 + 6,54 + 11,49 + 8928,89 + 290 + 563,08 = 10000 \text{ kg/h}$$

8. Randamentul de transformare a materiei prime în produs finit, determinat cu ecuația ($m.m + 7$), este:

$$C_{j(1,2,3)} = \frac{8928,89}{10000} + \frac{290}{10000} + \frac{563,08}{10000} = 0,893 + 0,029 + 0,056 = 0,978$$

Randamentul de transformare a materiei prime în component E este:

$$C_{4(1,2,3)} = \frac{1415,56}{1000} + \frac{112,99}{10000} + \frac{441,08}{10000} = 0,142 + 0,011 + 0,044 = 0,197$$

respectiv — în component F:

$$C_{5(1,2,3)} = \frac{1960}{10000} + \frac{56,49}{10000} + \frac{9,38}{1000} = 0,196 + \\ + 0,006 + 0,0009 = 0,203$$

9. Verificarea bilanțului de materiale al sistemului (fig. 2):

$$g_{o(o)} = P_{o,i,j}$$
$$10000 = 10000$$
$$G_{o,i} = g_{o(o)} + Q_{o,i}$$
$$12154,78 = 10000 + 2154,78 = 12154,78$$

Subsistemul 1:

$$g_{o(o,1)} = q_{o(1)} + q_{1(1)} + q_{2(1)} + p_{o(o)} + \Sigma p_{j(1)}$$
$$10888,9 = 888,9 + 326,67 + 544,44 + 9128,89 = 10888,9$$

Subsistemul 2:

$$g_{1(1,2)} = q_{1(2)} + q_{2(2)} + p_{1(1)} + \Sigma p_{j(2)}$$
$$376,63 = 49,96 + 30,13 + 296,54 = 376,63$$

Subsistemul 3:

$$g_{2(1,2,3)} = q_{2(3)} + p_{2(2)} + \Sigma p_{j(3)}$$
$$889,25 = 314,68 + 574,57 = 889,25$$

Determinarea variantei optime de bilanț de materiale

1. Calculul prețului de vînzare al componenților $\Sigma p_{j(1)}$:

$$\begin{array}{r} 2613,33 \cdot 0,3 = 784,0 \\ 1415,56 \cdot 3,0 = 4246,7 \\ 1960 \cdot 1,4 = 2744,0 \\ 2940 \cdot 0,8 = 2352,0 \\ \hline 10126,7 \end{array}$$

$$v'_{j(1)} = \frac{10126,7}{8928,89} = 1,13 \text{ lei/kg}$$

2. Calculul prețului de cost al componenților $\Sigma p_{j(1)}$:

$$\begin{array}{r} 2613,33 \cdot 0,3 = 784,0 \\ 1415,56 \cdot 1,9 = 2689,6 \\ 1960 \cdot 0,85 = 1666 \\ 2940 \cdot 0,8 = 2352 \\ \hline 7491,6 \end{array}$$

$$-\frac{\frac{1415,56}{1415,56} \cdot 0,6}{9128,89} = \frac{-5477,3}{2014,3}$$

$$v_{j(1)} = \frac{2014,3}{8928,89} = 0,226 \text{ lei/kg}$$

Valoarea 1415,56/9128,89 reprezintă randamentul de transformare a lui A în E, în subsistemul 1, după n treceri.

Valoarea —5477,3 lei/h reprezintă costul lui A folosit ca materie primă.

3. Calculul prețului de vînzare al componenților $\Sigma p_{j(2)}$:

$$\begin{array}{r} 86,62 \cdot 0,3 = 26,0 \\ 112,99 \cdot 3,0 = 339,0 \\ 56,49 \cdot 1,4 = 79,1 \\ 33,9 \cdot 0,8 = 27,1 \\ \hline 471,2 \end{array}$$

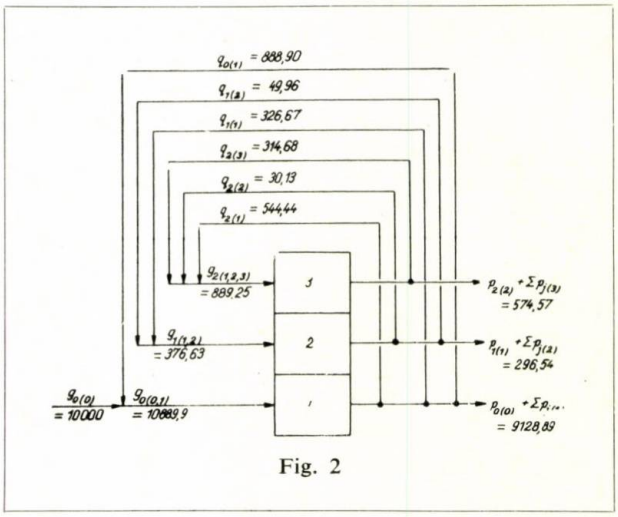


Fig. 2

$$v'_{j(2)} = \frac{471,2}{290,0} = 1,62 \text{ lei/kg}$$

4. Calculul prețului de cost al componenților $\Sigma p_{j(2)}$:

$$\begin{array}{r} 86,62 \cdot 0,3 = 26,0 \\ 112,99 \cdot 1,9 = 214,7 \\ 56,49 \cdot 0,85 = 48,0 \\ 33,9 \cdot 0,8 = 27,1 \\ \hline 315,8 \end{array}$$

$$-\frac{\frac{112,99}{112,99} \cdot 0,4}{296,54} = -\frac{118,6}{197,2}$$

$$v_{j(2)} = \frac{197,2}{290} = 0,68 \text{ lei/kg}$$

Valoarea 112,99/296,54 reprezintă randamentul de transformare a lui B în E, în subsistemul 2, după n treceri.

Valoarea — 118,6 lei/h reprezintă costul lui B folosit ca materie primă secundară.

5. Calculul prețului de vînzare al componenților $\Sigma p_{j(3)}$:

$$\begin{array}{r} 84,46 \cdot 0,3 = 25,3 \\ 441,08 \cdot 3,0 = 1323,2 \\ 9,39 \cdot 1,4 = 13,2 \\ 28,15 \cdot 0,8 = 22,5 \\ \hline 1384,2 \end{array}$$

$$v'_{j(3)} = \frac{1384,2}{563,08} = 2,46 \text{ lei/kg}$$

6. Calculul prețului de cost al componenților $\Sigma p_{j(3)}$:

$$\begin{array}{r} 84,46 \cdot 0,3 = 25,3 \\ 441,08 \cdot 1,9 = 838,1 \\ 9,39 \cdot 0,85 = 8,0 \\ 28,15 \cdot 0,8 = 22,5 \\ \hline 893,9 \end{array}$$

$$-\frac{\frac{441,08}{441,08} \cdot 1,0}{574,57} \qquad -\frac{574,57}{319,33}$$

$$v_{j(3)} = \frac{319,33}{574,57} = 0,56 \text{ lei/kg}$$

Valoarea 441,08/574,57 reprezintă randamentul de transformare a lui C în E, în subsistemul 3, după n treceri.

Valoarea — 574,57 lei/h reprezintă costul lui C folosit ca materie primă secundară.

7. Beneficiul maxim corespunzător stadiilor $N = 1, 2, 3$, calculat cu ecuaţiile (1) — (n) este:

$$f_1(g_{0(0,1)}) = 10126{,}7 - 2014{,}3 + 326{,}67 \cdot 0{,}4 + 544{,}44 \cdot 1{,}0 - 10000 \cdot 0{,}6 = 2787 \text{ lei/h}$$

$$f_2(g_{1(1,2)}) = 471{,}2 - 197{,}2 + 30{,}13 \cdot 1{,}0 - 326{,}67 \cdot 0{,}4 + 2787 = 2961 \text{ lei/h}$$

$$f_3(g_{2(1,2,3)}) = \max_{g(o)} \left((v'_{j(3)} - v_{j(3)}) \sum p_{j(3)} - q_{2(1)} v'_2 - q_{2(2)} v'_2 + f_2(g_{1(1,2)}) \right) =$$

$$= 1384{,}2 - 319{,}33 - 544{,}44 \cdot 1{,}0 - 30{,}13 \cdot 1{,}0 + 2961 = 3451 \text{ lei/h}$$

Faţă de beneficiul corespunzător stadiului 1, beneficiul corespunzător stadiului 2 este cu (2961/2787) 100—100 = 6% mai mare, iar cel corespunzător stadiului 3 este cu (3451/2787) 100 — 100 = 24% mai mare.

Datorită acestui fapt, varianta optimă de bilanţ de materiale este aceea care corespunde sistemului cu 3 stadii, respectiv 3 subsisteme.

Bibliografie

1. B a d e a, L. Rev. Chim., 23, nr. 10, 1972, p. 617.

▲ ▲ ▲

RECENZIE

„ATLAS OF THERMOANALYTICAL CURVES" Edited by G. Lipaty, Akadémiai Kiadó, Budapest 1973.

Atlasul de curbe termoanalitice, partea a doua, este editat de G. Lipaty pe baza datelor experimentale efectuate de un grup larg de cercetători. Sînt prezentate curbele, TG, DTG, DTA măsurate în mod simultan cu ajutorul tehnicii derivatografice.

Determinările sînt efectuate pe o serie de substanţe anorganice şi organice utilizate în mod curent în practica de laborator.

Considerăm că apariţia acestui atlas este de o deosebită importanţă pentru chimişti şi pentru fizicieni, deoarece le dă posibilitatea de a avea o serie de date extrem de utile pentru practica de laborator.

Atlasul este prezentat într-o formă grafică de foarte bună calitate şi cuprinde toate datele necesare interpretării curbelor termoanalitice.

Părerea noastră este că va fi necesar ca acest atlas să fie completat în mod periodic cu o serie de noi derivatograme ale compuşilor anorganici, ale compuşilor organici şi a unor combinaţiuni complexe.

◇ ◇ ◇ ◇

W. Kraft, S. Enculescu și E. Kraft

NOMOGRAME APLICATE IN CALCULUL CAPACITĂȚII DE PRODUCȚIE

În activitatea complexă desfășurată în întreprinderile chimice, aplicarea unor metode moderne și mijloace perfecționate în calculele tehnico-economice constituie o condiție esențială pentru fundamentarea și optimizarea deciziilor necesare conducerii eficiente a proceselor de producție și de muncă. Culegerea, transmiterea și prelucrarea volumului important de informații privind aprovizionarea, fabricația și desfacerea, în legătură cu procesele integrate, reclamă folosirea unor tehnici și utilaje de mare productivitate.

La anumite niveluri de conducere a activității economice de producție, în secții și servicii, elaborarea opțiunilor operative se bazează pe practicarea unor tehnici rapide, proprii și diferențiate de calcul, a căror utilizare este menită să accelereze obținerea rezultatelor, să raționalizeze și să simplifice munca, să economisească eforturile individuale. Printre procedeele aplicate în acest sens, folosirea nomogramelor se impune în toate cazurile în care se cere repetarea unor determinări simple, dar obositoare, sau în calculele laborioase. În motivările riguroase, în echivalări și transformări succesive comparative, în amplificări sau corecții etc. prilejuite de analize tehnico-economice, de programarea sau raportarea activității productive desfășurate în secții în întreprindere, se pot folosi cu succes nomogramele.

Nomogramele utilizate în determinările tehnico-economice de fundamentare trebuie să satisfacă unele condiții, și anume [2]: să poată fi construite ușor; să aibă o precizie suficientă și să răspundă tuturor cerințelor puse; să poată fi ușor înțelese și să asigure o citire rapidă a rezultatelor. Tipul de nomogramă folosit în efectuarea calculului tehnico-economic se alege corespunzător rezolvării reale a problemei ce determină ecuația de nomografiat, alegerea fiind influențată de mărimile limitelor de variație a variabilelor. Schema nomogramei trebuie să permită identificarea ușoară a răspunsului pe grafic; la aprecierea ei trebuie ținut seamă și de condițiile în care este utilizată nomograma.

În raport cu destinația practică a nomogramei, variabila răspuns poate fi oricare dintre mărimile care intră în ecuație; la fel pot varia atît precizia necesară a răspunsului, cît și metodele de apreciere a acestui rezultat. Aceasta impune ca nomograma să fie supusă unei transformări în procesul de construcție, pentru a i se da o formă sau alta, după destinația ei practică. Cele mai multe posibilități de transformare le avem în construcția nomogramelor cu puncte aliniate; ele admit o construcție simplă, pentru ecuații cu mai multe variabile, o ușoară înțelegere și folosire. Clasa ecuațiilor care pot fi reprezentate cu ajutorul nomogramelor cu puncte aliniate este atît de largă, încît include majoritatea ecuațiilor întîlnite în determinările tehnico-economice; astfel de nomograme se folosesc și în exemplele prezentate în continuare, în cadrul acestui articol.

Pentru a ilustra și sublinia eficiența utilizării nomogramelor în domeniul tehnico-economic, în cele ce urmează se exemplifică modul de construcție și aplicare a unor nomograme în legătură cu problemele de capacitate de producție, și anume:

1. Determinarea gradului de utilizare extensivă, intensivă și integrală a capacității de producție.
2. Determinarea potențialului specific productiv, pentru utilaje, secție și întreprindere.
3. Determinări analitice generale, întemeiate pe simplificări de formule, în problemele de capacitate.
4. Determinări de corelare privind utilizarea eficientă a capacităților existente în întreprinderi.

1. Gradul de utilizare integrală a capacității de producție

(U) se stabilește pe baza relației (1):

$$U = P/C;\ (\text{întrucît } P \leqslant C;\ \text{rezultă } U \leqslant 1) \qquad (1)$$

în care:

P este volumul fizic de producție obținut într-un interval de activitate;

C — capacitatea de producție stabilită pentru același interval de timp.

Indicatorul de utilizare integrală a capacității de producție (U) constituie un indicator agregat, condiționat de nivelul atins atît în folosirea extensivă (U_e), cît și intensivă (U_i) a utilajului chimic, conform relației:

$$U = \cdots = U_e \cdot U_i = \left(\frac{Te}{Td}\right) \cdot \left(\frac{\bar{I}}{I_M}\right) \qquad (2)$$

în care:

Te și Td sînt fondul de timp efectiv de funcționare, respectiv cel maxim disponibil; ($Td \geqslant Te$);

I și I_M — indicatorul intensiv de utilizare medie într-o perioadă de activitate, respectiv cel maxim obținut în același interval.

În studiul folosirii capacităților de producție existente, determinarea indicatorilor parțiali (U_e și U_i),

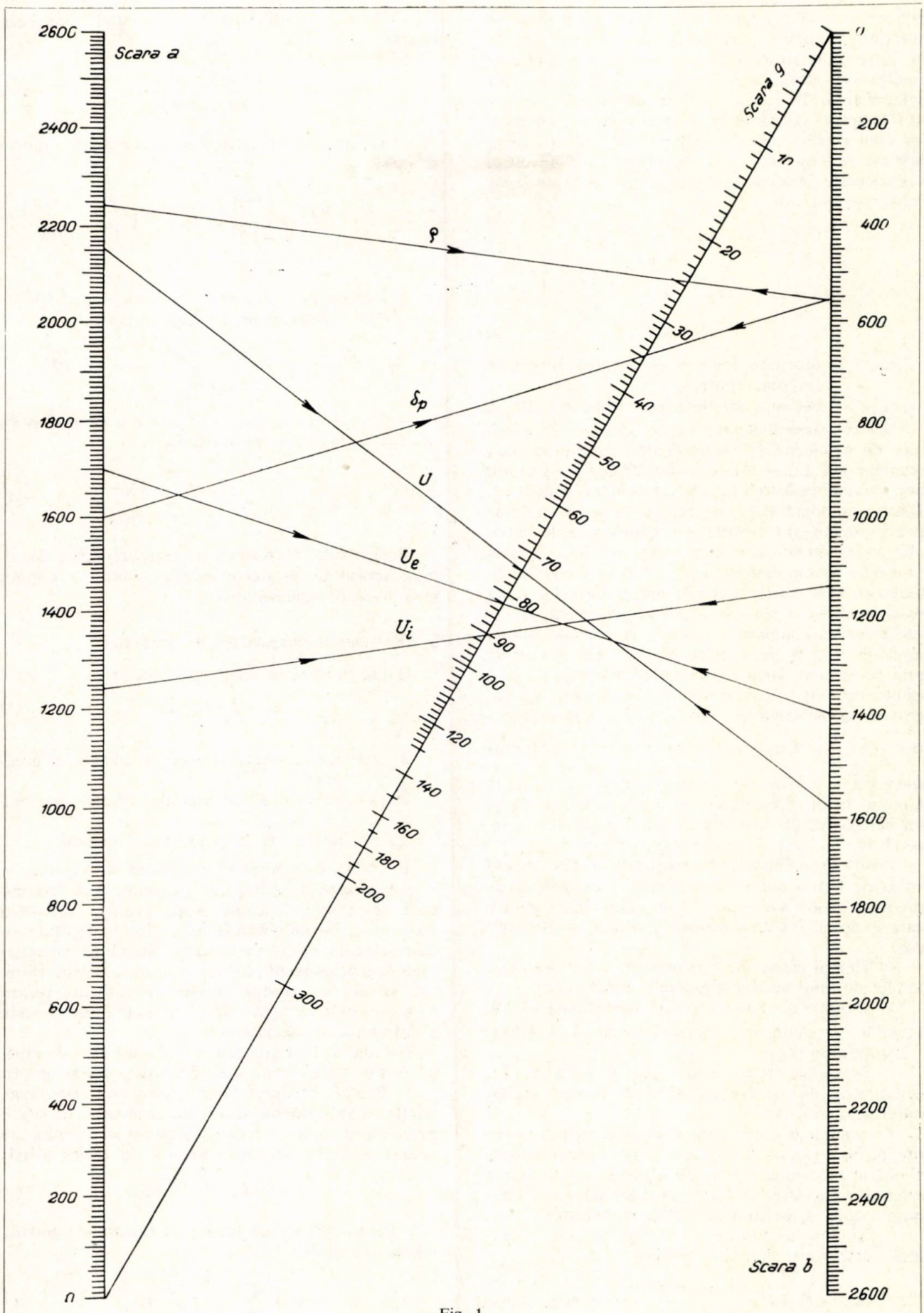

Scara a
Scara g
Scara b
q
δp
U
Ue
Ui
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
120
140
160
180
200
300
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
2400
2600

Fig. 1.

precum și a celui integral de utilizare permite să se aprecieze volumul rezervelor interne de producție (ρ în mărime relativă) existente într-o perioadă, iar analiza lor aprofundată duce la identificarea cauzelor determinante. Pe această bază se pot orienta operativ *MTO* menite să valorifice rezervele interne, eficiența lor fiind concretizată prin sporul de producție (δ în mărime relativă) ce se poate obține fără investiții suplimentare. Relațiile care stau la baza determinărilor subliniate sînt: (4)

$$\rho = 1 - U = 1 - \frac{P}{C} = \frac{C-P}{C} \qquad (3)$$

$$\delta = \frac{\rho}{\gamma} = (\delta_u) = \cdots = \frac{C-P}{P} = \cdots = \frac{1-U}{U} = \frac{1}{U} - 1 = \varepsilon_{MTO} \qquad (4)$$

δ_u este dinamica folosirii capacităților existente (mărime relativă);

ε_{MTO} — eficiența scontată prin aplicarea *MTO*.

Determinarea indicatorilor de utilizare a capacității de producție în calculele de analiză, pe baza relațiilor (1), (2) și (4) se poate efectua cu ajutorul nomogramei în formă de „N" prezentată în figura 1. Dintre nomogramele cu puncte aliniate, stabilite pentru funcții cu trei variabile, nomograma de formă „N" se alcătuiește din două scări paralele regulate (a și b cu sensuri contrarii) și o scară proiectivă rectilinie (g), care unește vîrfurile opuse ale celor două scări paralele. Construcția scării proiective (g) se poate realiza analitic sau geometric; cel mai simplu mod de construcție a scării (g) este cel geometric, prin proiectarea uneia dintre cele două scări a sau b cu care are origine comună. Ecuația canonică a nomogramei pentru împărțire sau înmulțire este următoarea: $g = \frac{a}{b}$; sau: $b \cdot g = a$; sau: $b = \frac{a}{g}$. Folosirea frecventă a acestui tip de nomograme se datorește faptului că în operații de împărțire și înmulțire se înlocuiesc scările logaritmice ale variabilelor independente cu scări aritmetice regulate (2) (3).

Pentru exemplificarea calculelor de analiză privind valoarea indicatorilor de utilizare a capacității de producție, considerăm cazul unui utilaj chimic pentru care, în decursul unui trimestru, se cunosc următoarele date:

— Timpul efectiv de funcționare: 1 400 ore (Te); fondul de timp maxim disponibil: 1 700 h(Td).

— Utilizarea intensivă medie trimestrială: 1 140 kg/m³.h ($\bar{I}$); utilizare intensivă maximă stabilită: 1 250 kg/m³.h (I_M).

— Producția efectiv obținută: 1 600 t/trim (P); capacitatea de producție calculată pentru același interval: 2 150 t (C).

Pornind de la aceste date și folosind relațiile amintite, pe nomograma din figura 1 se pot urmări valorile abordate precum și rezultatele obținute în efectuarea calculelor succesive necesare analizei tehnico-economice în directă legătură cu următorii indicatori:

— Gradul de utilizare a fondului de timp disponibil, determinat conform relației:

$$U_e = Te/Td = \frac{1\,400 \text{ ore}}{1\,700 \text{ ore}} = \cdots = 82\%$$

— Gradul de utilizare intensivă, stabilit pe baza relației:

$$U_i = \bar{I}/I_M = \frac{1\,140 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}}{1\,260 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}} = \cdots = 90{,}5\%$$

— Gradul de utilizare integrală calculat conform relației:

$$U = P/C = \frac{1\,600 \text{ t}}{2\,150 \text{ t}} = \cdots = \left(\frac{82}{100} \cdot \frac{90{,}5}{100}\right) = \cdots = 75\%$$

— Rezervele existente în folosirea capacității de producție, dimensionate pe baza relației:

$$\rho = \frac{C-P}{C} = \frac{2\,150 - 1\,600}{2\,150} = \cdots = 25\%$$

— Sporul de producție ce poate fi obținut în perspectivă, apreciat pe baza relației:

$$\delta = \rho/_U = \cdots = \frac{C-P}{P} = \frac{550}{1\,600} = \cdots = 34\%$$

Eficiența *MTO* (precum și a analizei) apare deosebită, sporul de producție estimat putînd fi obținut fără investiții suplimentare.

2. Determinarea capacității de producție

(C) se bazează pe relația generală (1):

$$C = k \cdot I_M \cdot Td \qquad (5)$$

în care:

k este caracteristica tehnico-productivă a utilajului;

I_M — indicatorul intensiv de utilizare maximă (optimă);

Td — fondul de timp maxim disponibil.

În cadrul întreprinderilor chimice, dimensionarea și actualizarea capacității de producție sînt determinate de progresul tehnic și de evoluția activității economice, de modificările ce au loc în legătură cu elementele de calcul menționate. Stabilirea potențialului diferitelor secții productive are loc în mod etapizat, și anume: pentru utilajele individuale, pentru agregate, linii de fabricație și instalații, pentru secții și întreprindere în ansamblu.

Pornind de la relația generală (5), calculele de capacitate pot fi fundamentate diferențiat, și anume (4):

— Pentru utilajul chimic considerat individual, relația se aplică avînd în vedere elementele de calcul precizate identificate pentru fiecare utilaj (mașină sau aparat de lucru) în parte. Relația (5) devine astfel:

$$Cu = k_u \cdot I_{Mu} \cdot Td_u \qquad (6)$$

— Pentru grupul de utilaje cu funcțiune similară, relația (5) devine:

$$C_T = \sum_{i=1}^{n} k_{u_i} \cdot I_{Mu_i} \cdot Td_{u_i} \qquad (7)$$

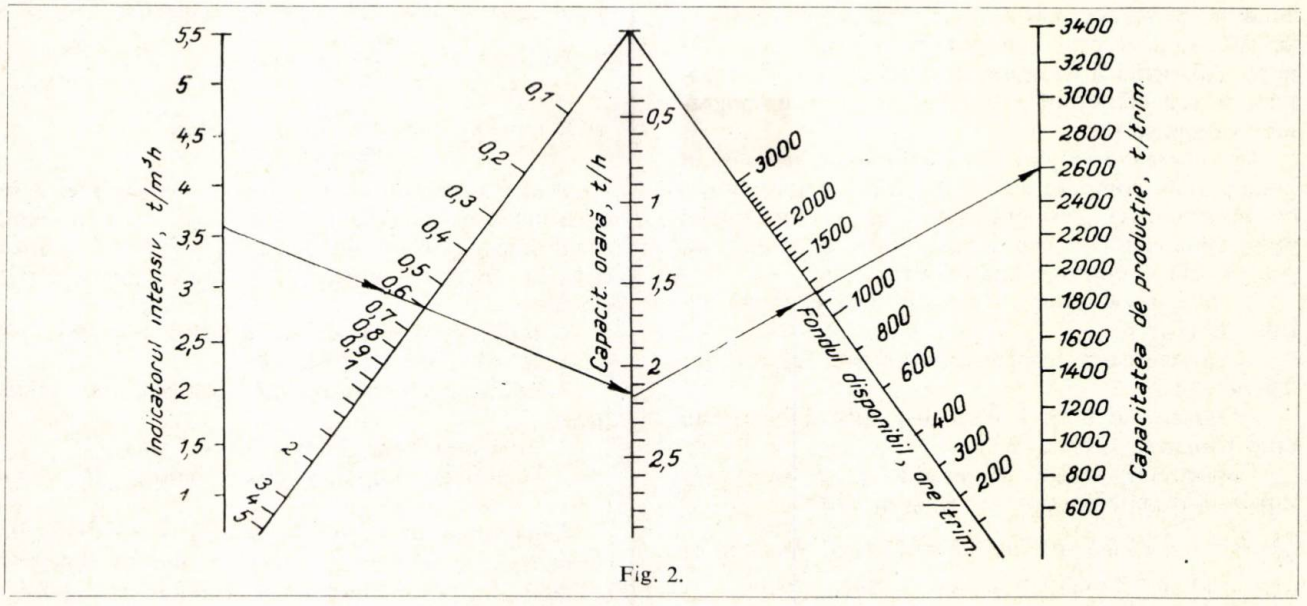


Fig. 2.

în care:

C_T este capacitatea de producție totală;
k_u, I_{Mu}, Td_u — elemente de calcul diferențiate pe fiecare utilaj;
$i = 1,2, \ldots n$ — numărul utilajelor din grup.

În condițiile în care, pentru un anumit grup de utilaje, toate elementele de calcul sînt identice, relația (7) devine:

$$C_T = \cdots = n \cdot Cu = n \cdot (k_u \cdot I_{Mu} \cdot Td_u) \qquad (8)$$

capacitatea totală constituind un multiplu al capacității individuale (n nr. utilajelor din grup).

În cadrul diferitelor verigi de producție chimică, și anume: instalație sau linie de fabricație, secție sau întreprindere, capacitatea se stabilește pentru utilajul conducător, aplicînd relația (6) sau relația (7), dacă există mai multe utilaje tehnologice.

Determinarea riguroasă a mărimii capacității integrale a unei verigi de producție, pe baza relațiilor amintite, se poate realiza cu ajutorul nomogramelor din figurile 2 sau 3. Nomogramele prezentate au mod de construcție diferit; ele sînt utilizabile cu eficiență egală în calculele de dimensionare a potențialului productiv.

Nomograma compusă din figura 2 pentru funcții cu mai mult de două variabile este construită prin suprapunerea a două nomograme de forma „N", pentru funcții cu 3 variabile; scările 1, 3 și 5 sînt scări rectilinii regulate (scara 3 fiind ajutătoare) cu sensuri contrarii, iar scările 2 și 4 sînt proiective, construite geometric. Pentru elaborarea nomogra-

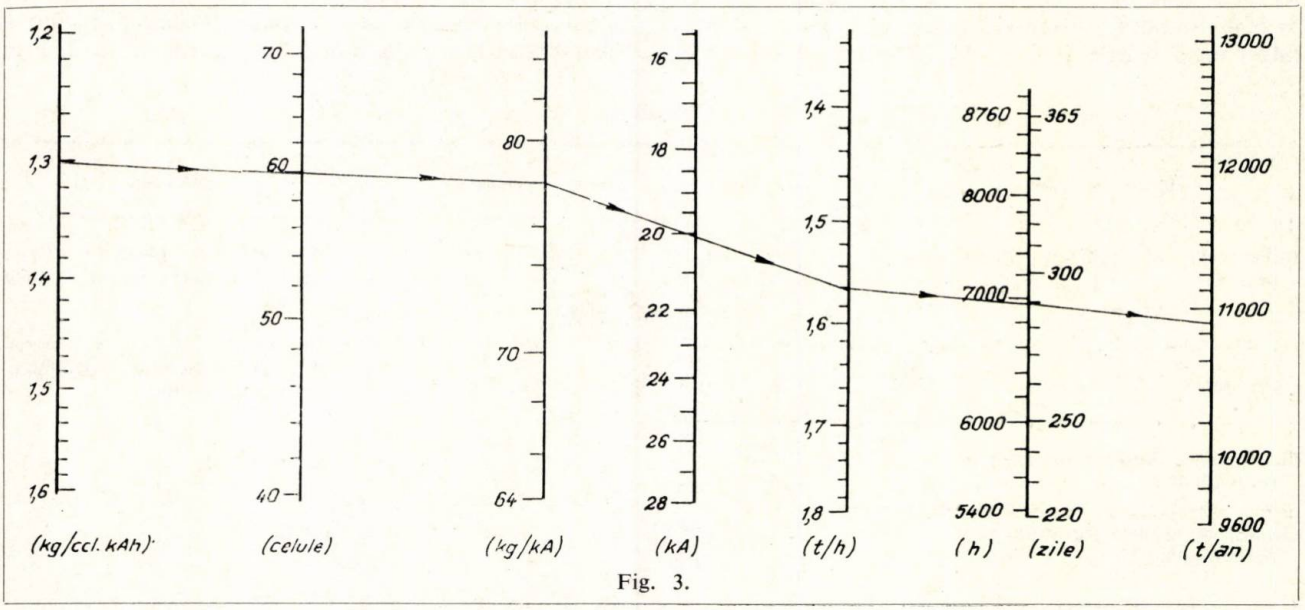


Fig. 3.

melor compuse, expresia pentru care dorim să construim nomograma se împarte în mai multe părți, fiecare din ele conținînd cîte 3 mărimi. Pentru fiecare expresie parțială se construiește cîte o nomogramă, introducînd și mărimi (scări) ajutătoare și respectînd condiția ca scările mărimilor ajutătoare să fie identice (să coincidă prin suprapunere) în toate nomogramele. Alăturînd nomogramele astfel încît să se identifice scările mărimilor ajutătoare, se obțin nomogramele compuse (2).

În vederea exemplificării modului de utilizare a nomogramei compuse din figura 2 în dimensionările de capacitate, se consideră cazul unui reactor chimic, utilaj conducător în cadrul unei verigi de producție, pentru care se cunosc următoarele:

— indicatorul intensiv de utilizare maximă: 3,6 $t/m^3 \cdot h$ (I_M);

— caracteristica tehnico-productivă a reactorului: 0,6 m^3 (k);

— fondul de timp maxim disponibil în decursul unui trimestru 1210 h (Td).

Capacitatea verigii de producție (C) se poate dimensiona pe baza relației (6), și anume:

$$Cu = \cdots = (3{,}6\ t/m^3 \cdot h \cdot 0{,}6\ m^3) \cdot 1210\ ore/trim =$$
$$= (2{,}16\ t/h) \cdot (1210\ h/trim) = 2620\ t/trim$$

valorile abordate și rezultatele obținute în calcul putînd fi urmărite pe nomogramă (scările 1, 2 și 4; respectiv 3 și 5).

Nomograma din figura 3 face parte tot dintre tipurile de nomograme cu puncte aliniate, avînd scări paralele. Pentru funcții cu 3 variabile (să le notăm cu u, v și w în ordinea lor de la stînga la dreapta), nomogramele cu 3 scări paralele servesc pentru înmulțire sau împărțire, scările fiind logaritmice. Nomograma cea mai simplă de înmulțire are forma canonică: $w = u \cdot v$, care prin logaritmare este adusă în forma: $lgw = lgu + lgv$.

Nomograma compusă din figura 3 este realizată prin suprapunerea a 3 nomograme cu cîte 3 scări paralele echidistante, avînd următoarele elemente de calcul (pentru scările 1, 2,... 7 de la stînga la dreapta): modulul scărilor 1, 3, 5 și 7: $m_1 = m_3 = m_5 = m_7 =$ = 600 mm (ales); distanțele dintre scări: $H_1 = 80$ mm (ales) între scările 1 și 3; $H_3 = 50$ mm (ales) între scările 3 și 5; $H_5 = 60$ mm (ales) între scările 5 și 7. Pentru scările 2,4 și 6 reies următoarele module: $p_2 = \dfrac{m_1 \cdot m_3}{m_1 + m_3} = 300$ mm $= p_4 = p_6$. Distanța dintre suporturile scărilor 2,4 și 6 și, respectiv, 1, 3 și 5 rezultă: $x_2 = H_1 \dfrac{m_1}{m_1 + m_3} = 40$ mm; $x_4 = H_3 \dfrac{m_3}{m_3 + m_5} =$ $= 25$ mm; $x_5 = H_5 \dfrac{m_5}{m_5 + m_7} = 32$ mm.

Pentru exemplificarea utilizării nomogramei 3 în determinările de capacitate de producție, se consideră, cazul unei instalații de electroliză a NaCl, pentru care în decursul unui an se cunosc următoarele elemente:

— indicatorul intensiv de utilizare maximă: 1,3 g/celulă. Ah sodă electrolitică;

— numărul electrolizorilor instalați: 60 celule (n);

— intensitatea de lucru: 20000 A(k);

— fondul de timp maxim disponibil: 7000 h/an (Td).

Capacitatea de producție anuală a instalației de electroliză, rezultă în calcul urmărind în figura 3 valoarea factorilor amintiți și rezultatele obținute, aplicînd relația (8), și anume:

$C_T = \ldots = 1{,}3$ kg/cel. kAh. 60 celule. 20 kA. 7000 h/an $= \ldots = 10\,900$ t/an sodă electrolitică.

3. **Determinări analitice generale întemeiate pe relații simplificate aplicate în problemele de capacitate.**

În determinările tehnico-economice de capacitate, unele relații de bază folosite, așa cum s-a menționat pot fi simplificate în vederea prelucrării mai ușoare a datelor și efectuării mai rapide a calculelor; relațiile recapitulativ simplificate sînt centralizate în tabela 1.

Notațiile folosite se regăsesc și în relațiile stabilite mai sus.

Indicatorii menționați pot fi determinați pe cale grafică cu ajutorul unor tipuri diferențiate de nomograme prezentate în figurile 4, 5 și 6. Se menționează că modul de construcție a acestor nomograme nu mai apare specific unui anumit proces, așa cum a fost arătat la nomogramele din figurile 1,2 și 3. Prin

Tabela 1

Indicatori de calcul	Relații de bază	Relații simplificate	Observații
Indicatorul de utilizare intensivă (I)	$I = \dfrac{P}{k \cdot Te}$	$I = \dfrac{P/Te}{k} = \dfrac{Po}{k}$ $Po = P/Te = \ldots = C/Td$)	P — producția obținută; Po — productivitatea orară a utilajului
Capacitatea de producție (C)	$C = k \cdot I_M \cdot Td$	$C = P_M \cdot Td$	P — productivitatea orară maximă a utilajului
Gradul de utilizare a fondului de timp (U_e)	$U_e = \dfrac{Te}{Td}$	$U_e = \dfrac{Te}{Td}$	relația (2)
Gradul de utilizare a capacității de producție (U)	$U = \dfrac{P}{C} = \ldots = U_e \cdot U_i$		relația (1)

Tabela 2

Indicatorii calculați:	Modul de utilizare a nomogramelor 4 și 5		
	scara 1 stg.	scara 2 mijlocie	scara 3 dr.
$Po = f\ (P,\ Te)$	P	$Po\ (P_M)$	Te
$C = f\ (P_M,\ Td)$	C	$Po\ (P_M)$	Td
$Ue = f\ (Te,\ Td)$	Te	Ue	Td
$I = f\ (Po,\ k)$	Po	I	k

Tabela 3

x_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100 lg x_1	0	30,1	47,7	60,2	69,9	77,8	84,5	90,3	95,4	100
mm	0	60,2	95,4	120,4	139,8	155,6	169	170,6	190,8	200

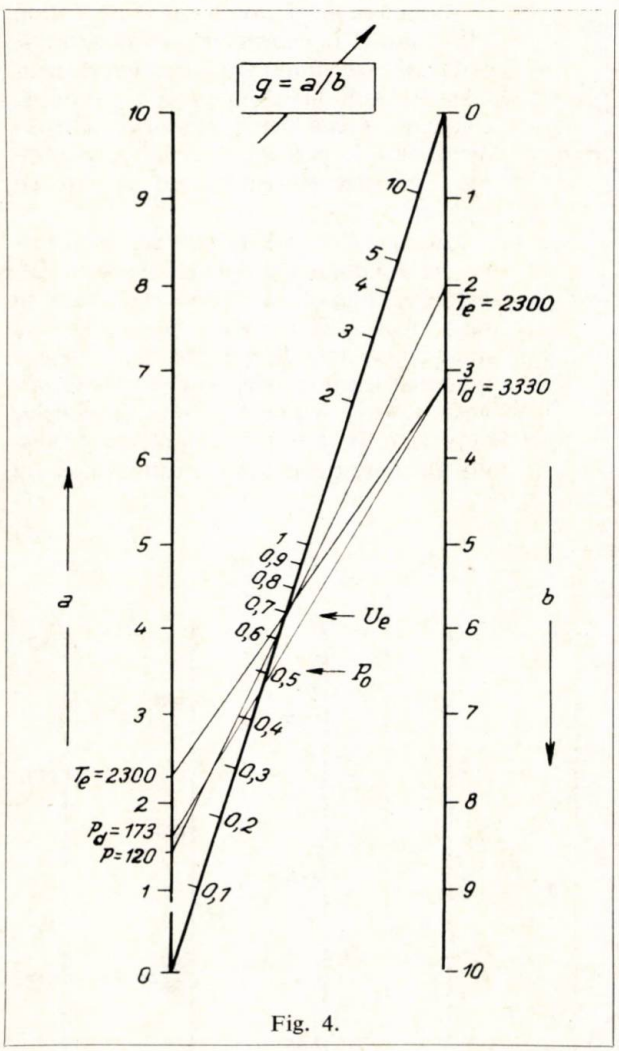


Fig. 4.

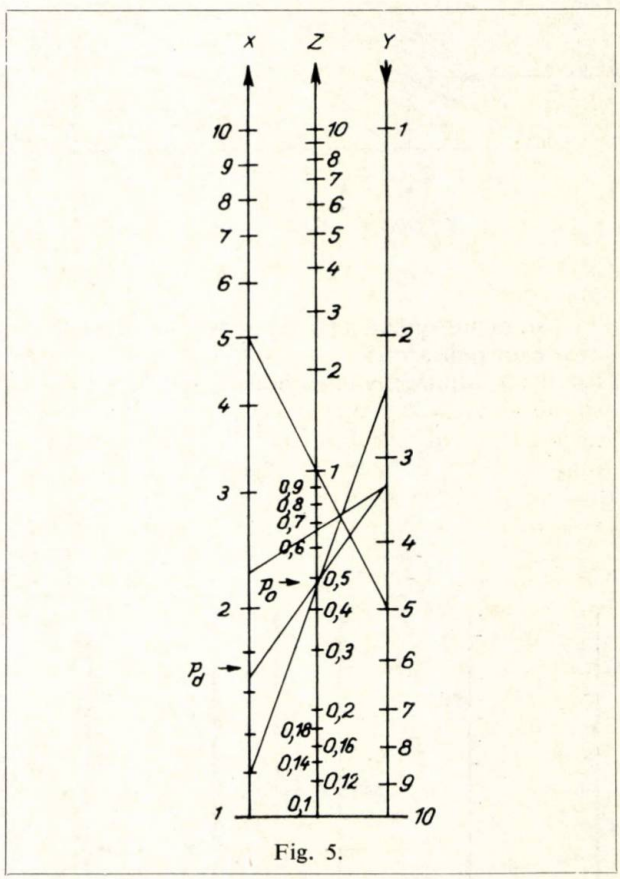


Fig. 5.

construcția nomogramelor 4,5 și 6 este posibilă aplicarea lor generală în orice calcul de justificare legat de problemele de capacitate. În acest sens, în vederea utilizării lor, pentru cele 10 diviziuni ale scărilor extreme trebuie considerate intervalele înscrise de ordinul: 10^1 (de obicei pentru indicatorul I); 10^2 (de obicei pentru indicatorul Po) 10^3 (de obicei pentru indicatorii Te, Td, C) etc.

În aplicarea nomogramelor din figurile 4 și 5 modul de utilizare este schematizat în tabela 2.

Pentru a exemplifica aplicarea nomogramelor din figurile 4, 5 și 6 în realizarea calculelor generale analitice, se consideră cazul unui utilaj tehnologic conducător din cadrul unei verigi de producție, pentru care se cunosc următoarele:

— producția realizată, 120 t (P);
— timpul de funcționare, 2300 ore (Te);
— fondul de timp disponibil, 3330 ore (Td);
— volumul utilajului tehnologic, 52 m³ (k).

Cu ajutorul relațiilor precizate modul de efectuare a calculelor pe nomogramele 4, 5 și 6 are loc așa cum

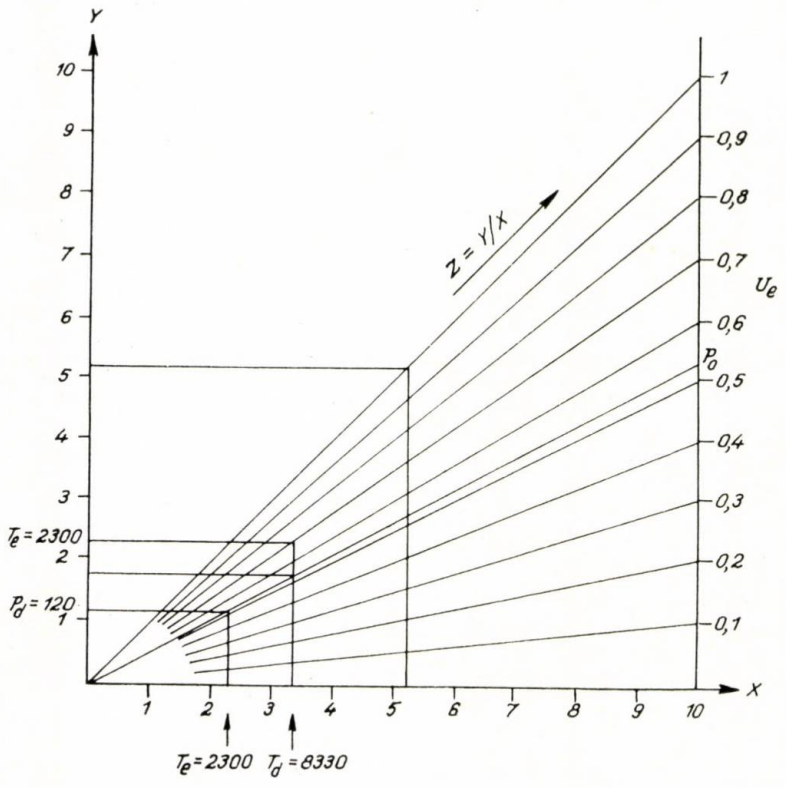


Fig. 6·

se poate urmări în continuare, în legătură cu principalii indicatori:

— productivitatea orară a utilajului:

$$Po = \frac{P}{Te} = \frac{120\ \text{t}}{2300\ \text{h}} = 0{,}052\ \text{t/h};$$

— indicatorul de utilizare intensivă medie:

$$I = Po/k = \frac{52\ \text{kg/h}}{52\ \text{m}^3} = 1\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}};$$

— indicatorul de utilizare a fondului de timp:

$$Ue = Te/Td = \frac{2300\ \text{h}}{3330\ \text{h}} = \ldots = 0{,}7 =$$

$$= \ldots = 70\%$$

— producția posibilă prin utilizarea completă a timpului disponibil:

$$Pd = P_0 \cdot Td = \ldots = 0{,}052\ \text{t/h} \cdot 3330\ \text{h} = \ldots = 173\ \text{t}.$$

În figura 4, în nomograma de formă „N" folosită în determinarea indicatorilor precizați este cunoscută valoarea elementelor de calcul înscrise pe scări; modul de efectuare a calculelor conform schemei din tabela 2, precum și rezultatele obținute în determinări se pot urmări cu ușurință.

În figura 5 este prezentată o nomogramă funcțională, anizogradă cu scări paralele, logaritmice, cele exterioare cu sens invers avînd același modul, iar cea mijlocie cu modulul pe jumătate. Pentru gradarea scărilor exterioare calculele privind valorile succesive ale variabilelor (x_i), valorile 100 lg x_i, precum și distanțele corespunzătoare acestor valori (în

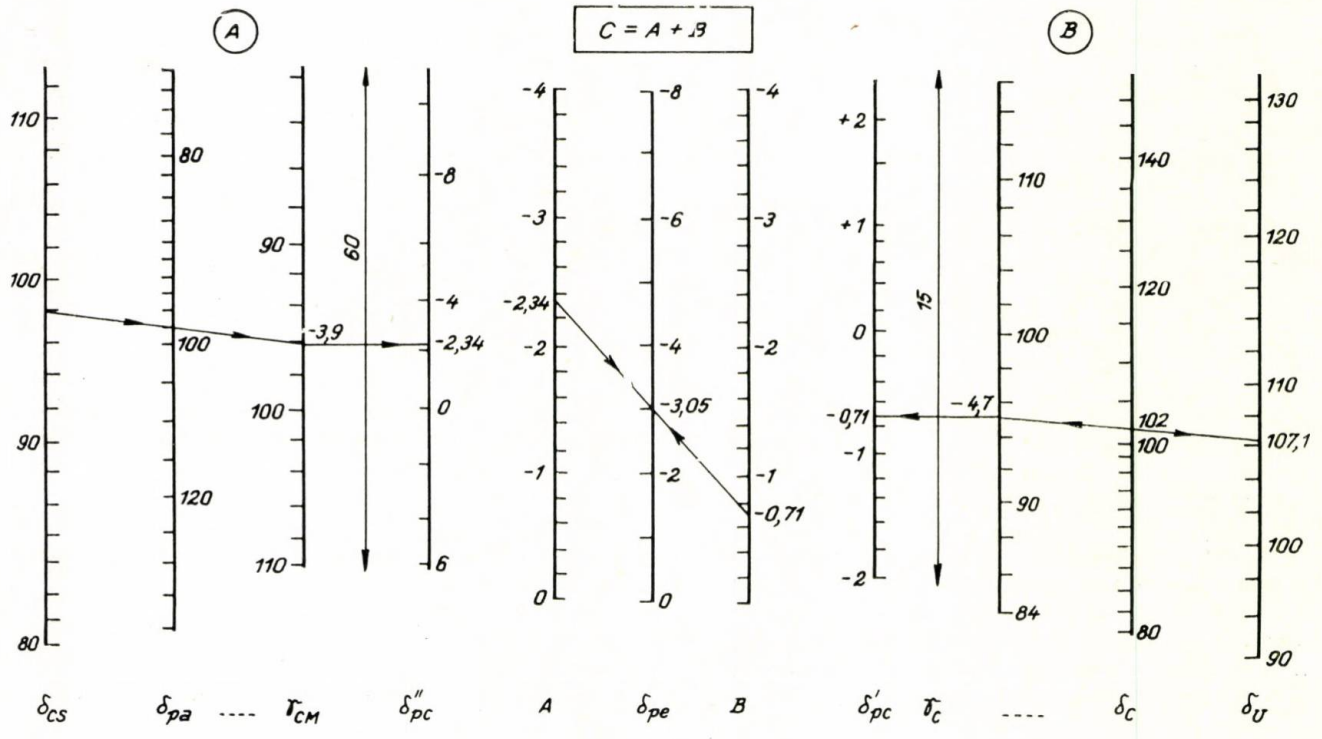


Fig. 7.

fig. 5 aceste distanțe sînt reduse la 1/2) sînt prezentate în tabela 3. Se menționează că scara din mijloc este gradată prin metoda proiectivă, cu ajutorul scărilor exterioare).

Pe nomograma 5 se poate urmări efectuarea determinărilor privind indicatorii exemplificați, întemeiată pe relațiile precizate și pe schema de utilizare prezentată în tabela 2.

În legătură cu același exemplu de calcul dat, în figura 6 este prezentată o nomogramă radială cu scări metrice, izograde, care poate fi utilizată în egală măsură în efectuarea determinărilor necesare; modul de rezolvare a calculelor se poate urmări cu ușurință pe nomogramă, fără a implica indicații suplimentare.

4. Determinări de corelare privind eficiența utilizării capacităților de producție existente.

În studiile care se elaborează în întreprinderile chimice în legătură cu folosirea capacităților de producție, determinările finale trebuie să reliefeze eficiența obținută prin aplicarea MTO menite să mobilizeze rezervele interne identificate în decursul unei perioade. Dimensionarea capacităților de producție și indicatorilor de utilizare a mărimii rezervelor existente, au la bază calculele diferențiate prezentate pînă aici, efectuate cu ajutorul nomogramelor.

În continuare, în cadrul unor determinări sintetice realizate tot cu ajutorul nomogramelor, se pot caracteriza aspecte importante de corelare, avînd în vedere faptul că folosirea completă a capacităților existente determină îmbunătățirea activității economice generale a întreprinderii chimice, atît în mod nemijlocit (sporirea volumului producției), cît și adiacent (reducerea costurilor și consumurilor). În aceste condiții, nomogramele pot fi aplicate nu numai, așa cum s-a arătat în calculele de motivare tehnico-economică, ci și în corelările de sinteză. Aceste corelări sînt menite să concretizeze, pe baza unui anumit mecanism cauză-efect, influența rezultatelor obținute în îmbunătățirea utilizării capacităților, asupra indicatorilor sintetici ai activității economice de producție (de exemplu, asupra reducerii prețului de cost al produselor).

Nomogramele de corelare și calcul furnizează conducerii pe anumite trepte elemente sintetice noi, deosebite de rezultatele și indiciile obținute în calculele urmărite pînă aici și axate pe un anumit resort de influențe. În acest fel, nomogramele pot servi nemijlocit pentru o orientare rapidă în procesul de opțiune; ele pot constitui un auxiliar prețios în activitatea factorilor decizionali.

Pentru a exemplifica aplicarea nomogramelor și în determinările de corelare, se consideră cazul simplificat al unei unități de producție, în care măsurile tehnico-organizatorice aplicate pentru îmbunătățirea activității de producție au următoarele efecte conjugate:

— îmbunătățirea utilizării capacității de producție (δ_u) și, pe această bază, obținerea unui spor de producție de 107,1%;

— reducerea consumurilor specifice de materiale directe, precum și a prețurilor de achiziție a acestora cu 2% ($\delta_{cs} = 98\%$; $\delta_{pa} = 98\%$).

Prețul de cost al producției, ca indicator sintetic al activității economice, este influențat de rezultatele obținute în utilizarea capacităților etc.; gradul de influență se poate aprecia luînd în considerație următoarele:

— ponderea costurilor de producție (γ_C de obicei a celor indirecte) care nu se modifică proporțional cu dinamica volumului fizic al producției. În exemplul nostru, să presupunem: $\gamma_C = 15\%$, iar dinamica costurilor: $\delta_C = 102\%$;

— ponderea costurilor cu materialele directe, în prețul de cost al producției: $\gamma_{CM} = 60\%$ în exemplul nostru.

Relațiile ce permit stabilirea gradului de reducere a prețului de cost (δ_{pc}) întemeiată pe elementele amintite sînt următoarele:

$$\delta'_{pc} = \left(\frac{\delta_c}{\delta_u} - 1\right) \cdot \overline{100} =$$

$$= \left(\frac{1{,}02}{1{,}071} - 1\right) \cdot 0{,}15 = \ldots = -0{,}71\,\%$$

$$\delta''_{pc} = \left(\frac{\delta_{cs}}{100} \cdot \frac{\delta_{pa}}{100} - 1\right) \cdot \overline{100} =$$

$$= (0{,}98 \cdot 0{,}98 = 1) \cdot 0{,}6 = \ldots = -2{,}34\,\%$$

$$\delta_{pc} = \delta'_{pc} + \delta''_{pc} = -0{,}71 - 2{,}34 = -3{,}05\,\%$$

În figura 7 se ilustrează modul de folosire a nomogramelor în determinările prilejuite de stabilirea gradului de reducere a prețului de cost, în urma îmbunătățirii folosirii capacităților, conjugată cu alte efecte economice. Nomogramele parțiale (A, B și C) aplicate în determinări permit corelarea rezultatelor obținute pe baza relațiilor menționate; sinteza acestor aspecte și rezultate oferă o imagine de ansamblu asupra laturilor complexe ale activității economice din întreprindere, motivează și finalizează opțiunile și măsurile luate în conducerea operativă și previzională a procesului de producție și de muncă [2].

În legătura cu efectuarea numeroaselor determinări caracteristice domeniului problematicii exemplificată pînă aici, cu ajutorul nomogramelor de diferite tipuri, materialul de față subliniază doar necesitatea și eficiența utilizării largi a nomogramelor ca auxiliar prețios în calculele tehnico-economice de fundamentare a opțiunilor în procesul de decizie.

Considerînd indicațiile date în construcția și aplicarea nomogramelor, în modalitatea de simplificare a calculelor, precum și de corelare a rezultatelor obținute, ca simple sugestii menite să evidențieze avantajele folosirii nomogramelor, se înțelege că în determinările ocazionate de analize și motivări tehnico-economice, exemplele date nu pot epuiza specificul elaborării și aplicării nomogramelor și nici limita posibilitățile de utilizare a acestora în domeniul practicii economiei industriale.

Bibliografie

1. * * * Instrucțiuni pentru determinarea capacităților de producție, specifice industriei chimice și a prelucrării țițeiului, precum și gradul de folosire a acestora conform prevederilor art. 9 pct. b din legea nr. 11, 1971, Ministerul Industriei Chimice, 1971.
2. Kraft, W. Utilizarea nomogramelor în calculele tehnico-economice. Revista de statistică, nr. 1, 1960, p. 39–52.
3. Kraft, W. Probleme actuale în studiul capacității de producție, Revista de Statistică, nr. 5, 1968, p. 24–35.
4. Iorga, M. ș.a. Diagrame, abace, nomograme. Ed. tehnică, 1959, p. 220–270.

● ● ●

O. Radovici, Cecilia Vass şi I. Solacolu

Influenţa pH-ului asupra caracteristicilor unei băi de cuprare lucioasă, pe bază de pirofosfat

În cadrul procesului tehnologic de galvanizare, o importanţă deosebită o au caracteristicile stratului primar de cupru (compactitate, aderenţă, nivelare), de care depinde, într-o mare măsură, desfăşurarea în bune condiţii a operaţiilor ulterioare (nichelare şi cromare). Este evident că, în cazul acoperirii unor suprafeţe metalice care sînt uşor atacate de acizi (de exemplu, aliaje de zinc), stratul de cupru depus trebuie să aibă calităţi deosebite, care să împiedice total contactul dintre suportul metalic şi electrolitul acid de nichelare. În aceste condiţii, realizarea unor cuprări de foarte bună calitate (compacte şi de grosime suficientă) condiţionează însăşi posibilitatea aplicării procedeelor galvanotehnice pentru protecţia unor astfel de suprafeţe metalice. Dintre calităţile impuse stratului primar de cupru, o importanţă deosebită o are gradul său de nivelare, care determină în mod evident grosimea stratului intermediar de nichel lucios depus ulterior, deci — într-o măsură însemnată — preţul de cost al întregului proces de acoperire a suprafeţelor metalice.

Procedeele clasice de cuprare prevăd utilizarea băilor de cianuri, care, însă, prezintă în funcţionare o serie de dezavantaje, dintre care se pot enumera: viteză de depunere redusă, pierderea calităţilor superficiale o dată cu creşterea grosimii stratului depus şi toxicitatea [1]. În ultimii ani, cercetările au fost orientate spre găsirea unor procedee de cuprare noi, care să înlăture total sau parţial aceste deficienţe. Dintre tipurile de băi de cuprare studiate, se disting, prin eficienţă şi calitatea depunerilor, băile de sulfaţi [2, 3], fluoboraţi [4—6] şi pirofosfaţi [7—10], băile de pirofosfaţi fiind singurele care pot fi folosite pentru cuprarea suprafeţelor metalelor uşor atacate de acizi.

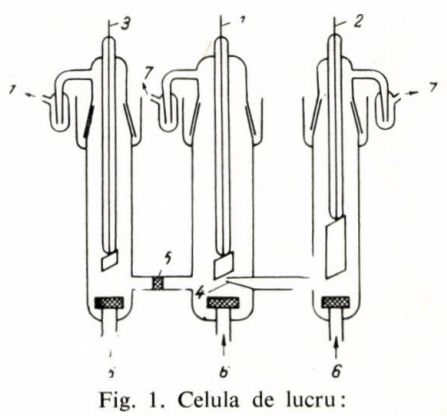


Fig. 1. Celula de lucru:
1 — electrod de lucru; *2* — electrod auxiliar; *3* — electrod de referinţă; *4* — capilar Luggin; *5* — membrană poroasă de sticlă; *6* — intrare gaz; *7* — supapă de ieşire a gazului.

Waters şi Aaron [11] au stabilit că, în soluţii concentrate de pirofosfat, ionul cupru există ca anion complex, predominant sub forma $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$. Acest anion complex este deosebit de stabil în condiţiile de lucru, şi electrodepunerea cuprului dintr-un astfel de electrolit prezintă toate avantajele legate de utilizarea băilor complexante.

Studiile apărute pînă acum în literatura de specialitate au avut ca scop stabilirea caracteristicilor electrolitului complex de pirofosfat [12], rolului diverselor adaosuri [13, 14], precum şi ale efectului diferiţilor factori asupra structurii depunerilor şi a eficienţei catodice a procesului [10, 15—17].

În scopul introducerii industriale a acestui procedeu modern, au fost efectuate studii privind depunerea catodică a cuprului pe suprafeţe metalice din oţel, alamă şi aliaje de zinc, din băi pe bază de pirofosfaţi cu adaos de agent de luciu. În lucrarea de faţă se prezintă rezultatele obţinute privind influenţa *p*H-ului electrolitului de cuprare lucioasă pe bază de pirofosfat asupra polarizării catodice şi anodice, randamentului de curent şi structurii acoperirilor.

1. Partea experimentală

a. *Măsurători de polarizare*

În figura 1 este prezentată *celula de lucru*, cu două compartimente. Spaţiul anodic a fost separat de spaţiul catodic printr-o placă de sticlă poroasă.

Electrodul de lucru a fost confecţionat dintr-o placă de platină, cu suprafaţă de 1 cm^2, pe care, înaintea fiecărei determinări s-a depus un strat de cupru, la un curent de 20 mA/cm^2, timp de 20 min.

Electrodul auxiliar de platină, cu o suprafaţă de 4 cm^2, a fost pregătit în mod similar.

Ca electrod de referinţă s-a utilizat un electrod identic celui de lucru.

Pentru trasarea curbelor de polarizare s-a utilizat un potenţiostat tip Wenking. S-au aplicat trepte de potenţial de 10—50 mV, la interval de 1 min, valoarea curentului corespunzător fiecărei trepte de potenţial măsurîndu-se cu ajutorul unui microampermetru de clasă 0,2.

b. *Determinarea randamentului de curent și a structurii depunerilor*

Celula de electroliză, de formă cilindrică și cu capacitatea de 250 cm³, a fost prevăzută cu un dispozitiv de barbotare a gazului inert.

Anozii au fost confecționați din foi de cupru electrolitic, de puritate 99,9%.

Catozii au fost confecționați din zamak, în scopul studierii structurii acoperirilor și al determinării eficienței catodice a procesului în condițiile dificile oferite de acest material metalic.

Pregătirea electrozilor pentru determinări a fost făcută după un procedeu descris într-o lucrare anterioară [16].

Pentru asigurarea gamei de curenți necesari (20—60 mA/cm²), s-a folosit un montaj clasic de polarizare intensiostatică.

Randamentul de curent a fost determinat gravimetric, prin raportare la cantitatea depusă teoretic.

Structura depunerilor a fost studiată cu ajutorul unui microscop metalografic de reflexie tip MIM-7, la o mărire de 500X.

c. *Electrolitul de cuprare*

Electrolitul. S-a lucrat în soluții de complex de cuprare $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$, caracterizate printr-un raport în greutate $P_2O_7^{4-}/Cu^{2+} = 7—7,5$. Electrolitul a fost preparat prin metode cunoscute din substanțe de puritate p.a.

Agentul de luciu, sub formă de soluție apoasă, a fost adăugat la electrolit într-o concentrație de 5 p.p.m.

*p*H-ul băii de cuprare lucioasă a fost menținut constant în timpul determinărilor, la valoarea stabilită (în domeniul 6,5—9,0), prin adăugare de amoniac.

Controlul *p*H-ului s-a realizat cu ajutorul unui *p*H-metru de tip Radiometer PHM-22 r.

S-a lucrat la *temperatura* de 60°C, sistemul de termostatare folosit asigurînd menținerea constantă a temperaturii cu o precizie de ± 0,1°C, cu ajutorul unui termostat universal U 10.

Agitarea electrolitului a fost asigurată prin barbotare de azot purificat, la o suprapresiune constantă de 20 mm Hg.

2. Rezultate și discuții

a. *Efectul pH-ului electrolitului asupra polarizării electrozilor*

În figura 2 sînt prezentate curbele de polarizare catodice și anodice, la temperatura de 60°C, în condiții potențiostatice, pentru soluții de electrolit cu valori ale *p*H-ului cuprinse între 6,5 și 8,5.

Din forma curbelor de polarizare prezentate în figura 2, se vede că modificarea valorii *p*H-ului electrolitului în domeniul 6,5—8,5 are o influență marcată asupra polarizării electrozilor.

În domeniul densităților de curent pînă la 30 mA/cm², valorile cele mai scăzute ale supratensiunii se obțin în electroliți cu *p*H = 6,5 și 8,5.

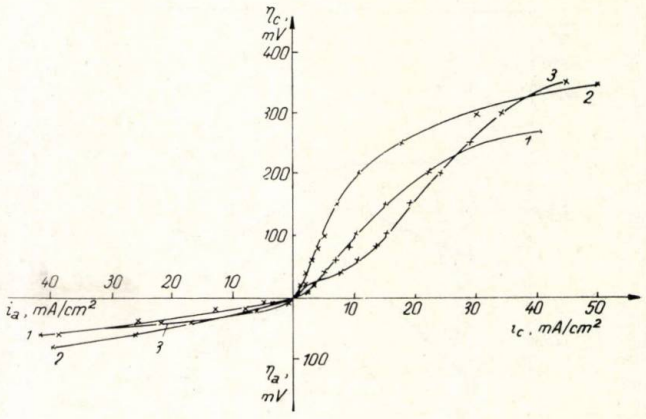


Fig. 2. Curbele de polarizare $\eta_i - i$, catodice și anodice, la temperatura de 60°C, trasate la diferite valori ale *p*H-ului electrolitului.
1 — 8,5; *2* — 7,5; *3* — 6,5.

Valorile reduse ale polarizării electrozilor la *p*H = = 6,5 nu oferă condiții optime de funcționare electrolitului pe bază de pirofosfat, deoarece, în acest domeniu, complexul $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ este instabil, sub influența ionului H^+ stabilindu-se echilibrul:

$$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-} + 2H^+ \rightleftarrows [CuP_2O_7]^{2-} + H_2P_2O_7^{2-}$$

cu formarea, în compartimentul anodic, a pirofosfatului insolubil de cupru, $Cu_2P_2O_7$.

În domeniul densităților de curent superioare valorii de 30 mA/cm², polarizările cele mai scăzute ale electrozilor se obțin în electrolitul cu *p*H = 8,5.

Domeniul de *p*H în care electrolitul de cuprare lucioasă pe bază de pirofosfat poate funcționa în bune condiții este limitat la valoarea de 8,5. La *p*H-uri mai mari s-a observat acoperirea anozilor cu pelicule pasivante și este evident că consumul specific de amoniac necesar funcționării băii la temperatura de lucru de 60°C este ridicat [10].

Influența *p*H-ului electrolitului asupra polarizării electrozilor este mai bine ilustrată de curbele care reprezintă variația supratensiunii catodice (fig. 3) și anodice (fig. 4), în funcție de valoarea *p*H-ului electrolitului, la diferite densități de curent.

Din examinarea aspectului curbelor prezentate în figurile 3 și 4, se pot trage aceleași concluzii: pentru densități de curent mai mari de 30 mA/cm², valoarea minimă a polarizării corespunde unei valori a *p*H-ului electrolitului de 8,5, iar la densități de curent mai mari, unui *p*H de 6,5 (valoare care nu poate fi, însă, luată în considerație din cauza instabilității electrolitului).

b. *Influența pH-ului electrolitului asupra randamentului de curent*

În scopul determinării domeniului de *p*H corespunzător obținerii unui randament de curent maxim, s-au calculat valorile randamentelor de curent obținute în domeniul de *p*H cuprins între 7,2 și 9,3, pentru densități de curent cuprinse între 20 și 40 mA/cm² (fig. 5).

Valorile randamentelor de curent sînt cuprinse între 97,5—99,5, 95—99 și 86—98,5, pentru mărimi ale densității de curent aplicate de 20, 30 și, respectiv,

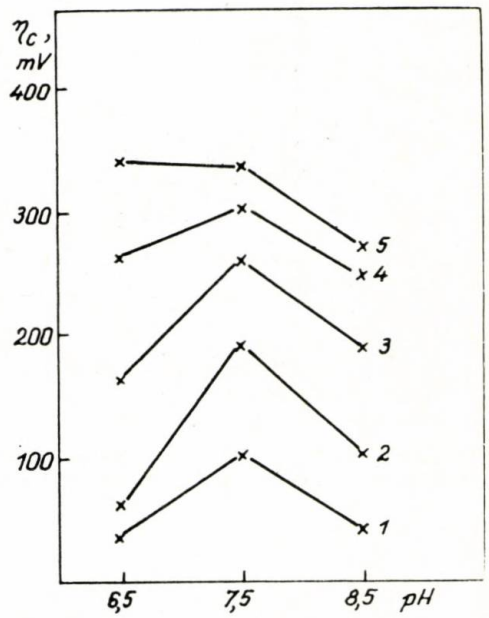


Fig. 3. Variația polarizării catodice în funcție de *p*H-ul electrolitului, pentru diferite valori ale densității de curent:
1 — 5 mA/cm²; *2* — 10 mA/cm²; *3* — 20 mA/cm²; *4* — 30 mA/cm²; *5* — 40 mA/cm².

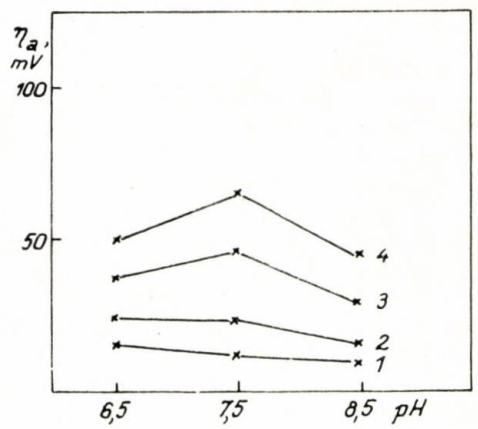


Fig. 4. Variația polarizării anodice în funcție de *p*H-ul electrolitului, pentru diferite valori ale densității de curent:
1 — 5 mA/cm²; *2* — 10 mA/cm²; *3* — 20 mA/cm²; *4* — 30 mA/cm².

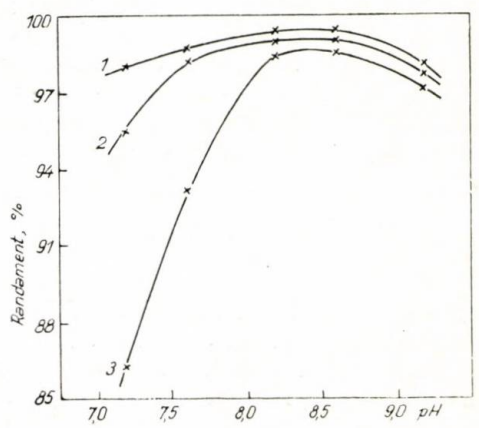


Fig. 5. Efectul *p*H-ului electrolitului asupra randamentului de curent, la diferite valori ale densității de curent aplicate:
1 — 20 mA/cm²; *2* — 30 mA/cm²; *3* — 40 mA/cm².

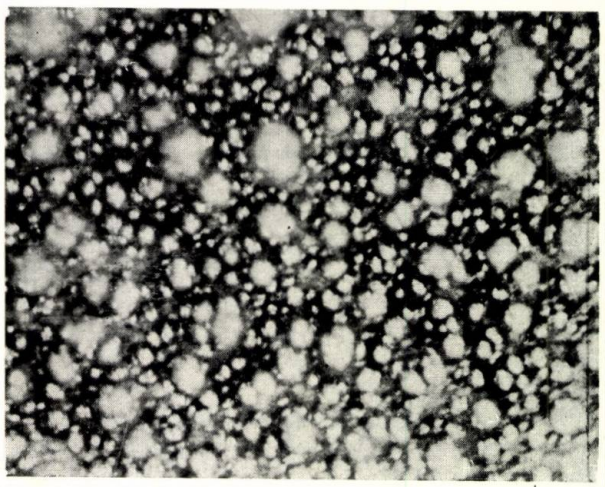


Fig. 6. Structura depunerii de cupru pe suport de zamak, *p*H = 6,5, i_c = 30 mA/cm². Microfotografie, 500 X.

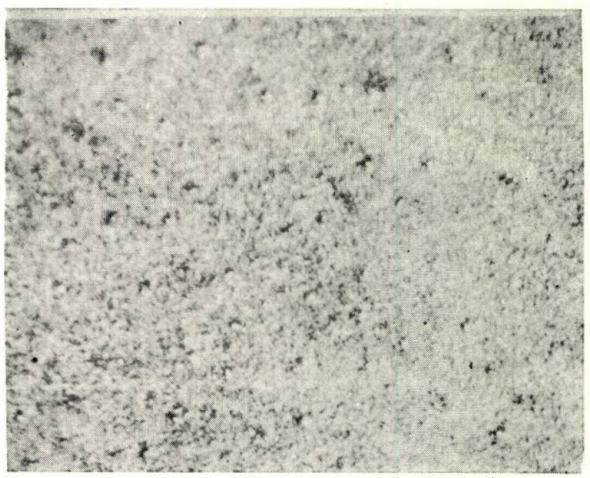


Fig. 7. Structura depunerii de cupru pe suport de zamak, *p*H = 8,0, i_c = 30 mA/cm². Microfotografie, 500 X.

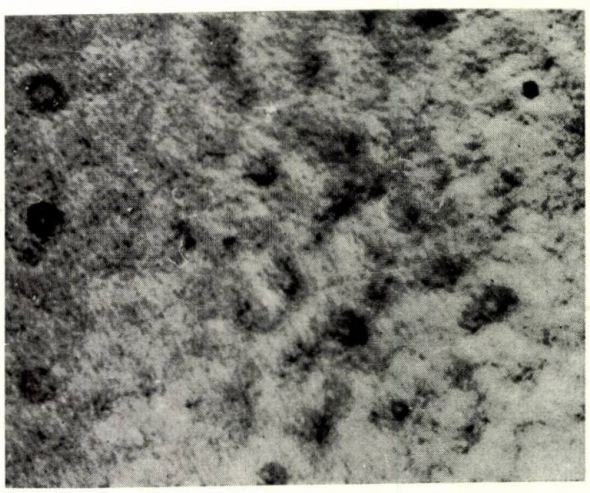


Fig. 8. Structura depunerii de cupru pe suport de zamak, *p*H = 8,5, i_c = 20 mA/cm². Microfotografie, 500 X.

40 mA/cm² și prezintă o valoare maximă în domeniul de *p*H cuprins între 8,2 și 8,6.

c. *Efectul pH-ului electrolitului asupra structurii depunerilor*

Pentru a stabili influența pe care o are *p*H-ul electrolitului asupra structurii depozitelor de cupru și pentru a stabili valoarea optimă de *p*H care permite formarea unor depuneri lucioase, chiar și la densități de curent mai mari, au fost efectuate depuneri cu o grosime de 10—15 μ, pe probe din zamak, din soluții de cuprare lucioasă, al căror *p*H a fost variat între 6,5 și 9,0, la densități de curent cuprinse între 20 și 40 mA/cm².

Structura acoperirilor obținute a fost studiată cu ajutorul unui microscop metalografic de reflexie și microfotografiile obținute, la o mărire de 500 X, sînt prezentate în figurile 6—12.

Examinarea comparativă a microfotografiilor prezentate în figurile 8, 9 și 10 ilustrează efectul creșterii densității de curent asupra structurii acoperirilor. Astfel, în prezența agentului de luciu, din electrolitul cu *p*H = 8,5 se obțin depuneri cu structuri fine, ce au aspect lucios, la densități de curent de 20 și 30 mA/cm² (fig. 8 și, respectiv, 9). Cu creșterea densității de curent pînă la valoarea de 40 mA/cm², cristalitele cresc sensibil, aspectul depunerilor devine mat, iar microfotografia prezentată în figura 10 arată apariția unor formațiuni mari, sferice, repartizate uniform pe întreaga suprafață a suportului.

Microfotografia prezentată în figura 6 ilustrează imposibilitatea realizării unor depuneri de bună calitate din soluții cu *p*H = 6,5, datorită instabilității în aceste condiții a complexului $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$. Astfel, chiar la densități de curent scăzute (30 mA/cm²), depunerile au o structură rugoasă (fig. 6), în comparație cu aspectul lucios al depunerilor obținute la aceeași densitate de curent, dar la o valoare a *p*H-ului electrolitului de 8,0 (fig. 7).

Este evident că electrolitul de cuprare pe bază de pirofosfat poate funcționa, în bune condiții, într-un domeniu de *p*H cuprins între 8,0 și 9,0. În acest

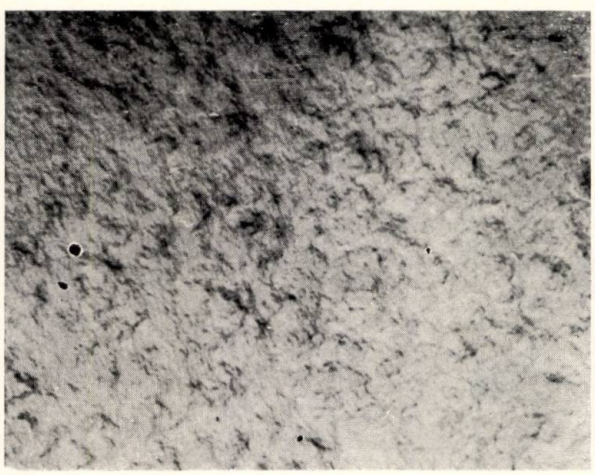


Fig. 9. Structura depunerii de cupru pe suport de zamak, *p*H = 8,5, i_c = 30 mA/cm². Microfotografie, 500 X.

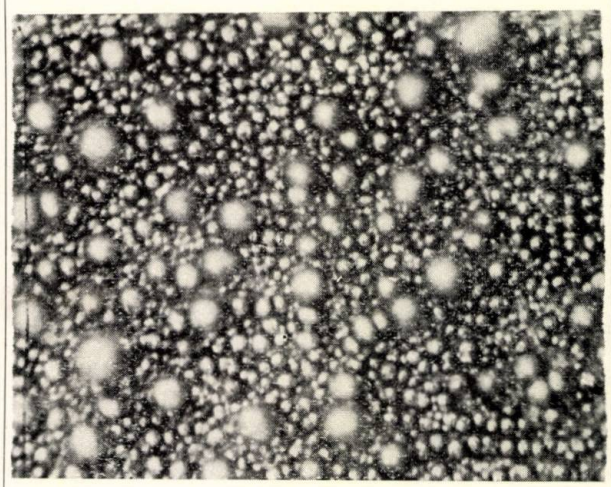


Fig. 10. Structura depunerii de cupru pe suport de zamak, *p*H = 8,5, i_c = 40 mA/cm². Microfotografie, 500 X.

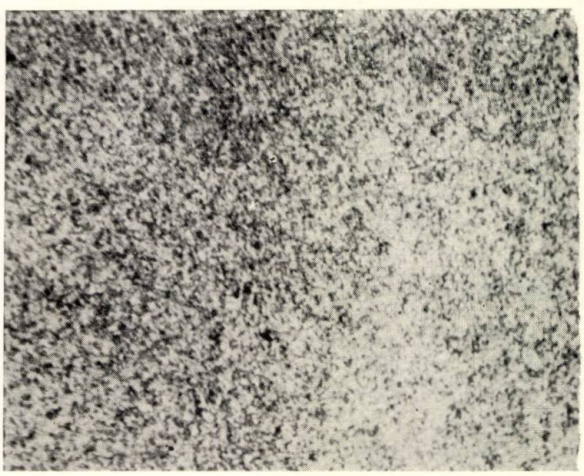


Fig. 11. Structura depunerii de cupru pe suport de zamak, *p*H = 9,0, i_c = 30 mA/cm². Microfotografie, 500 X.

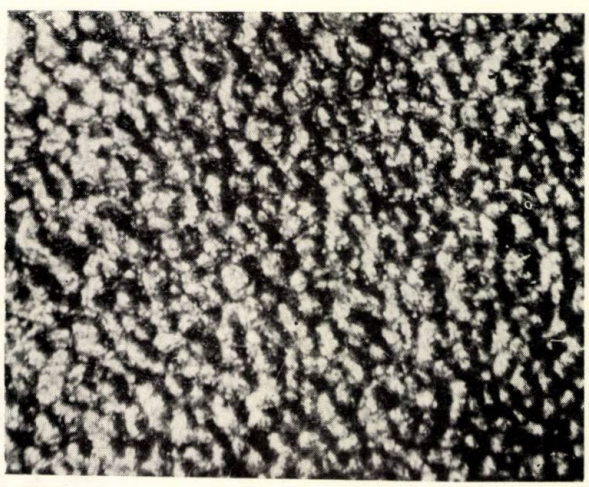


Fig. 12. Structura depunerii de cupru pe suport de zamak, *p*H = 9,0, i_c = 40 mA/cm². Microfotografie, 500 X.

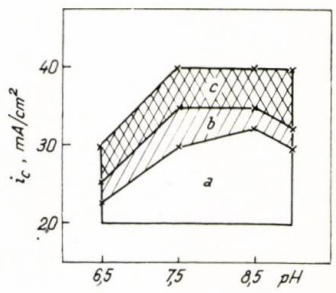


Fig. 13. Extinderea domeniului depunerilor lucioase, în funcţie de *p*H-ul electrolitului:
a — depuneri lucioase; *b* — depuneri semilucioase; *c* — depuneri mate.

domeniu de *p*H, la densităţi de curent de 30 mA/cm², s-au obţinut depuneri foarte lucioase, cu structuri fine, la *p*H = 8,0 şi 8,5 (fig. 7 şi, respectiv, 9) şi semilucioase la *p*H = 9,0 (fig. 11).

În figura 13 se prezintă sintetic variaţia extinderii domeniului de obţinere a depunerilor lucioase, în funcţie de valoarea *p*H-ului electrolitului.

Din cele arătate reiese clar că structura acoperirilor realizate din electrolitul de cuprare studiat, în prezenţa agentului de luciu, sînt în concordanţă cu studiile privind influenţa *p*H-ului electrolitului asupra polarizării electrozilor şi eficienţei catodice a procesului. Toate rezultatele obţinute arată că, pentru a se obţine o baie optimă, *p*H-ul electrolitului trebuie menţinut în jurul valorii de 8,5.

3. Concluzii

1. Electrolitul de cuprare lucioasă pe bază de pirofosfaţi, caracterizat printr-un raport $P_2O_7^{4-}/Cu^{2+}$ = 7—7,5, poate funcţiona în bune condiţii (eficienţă ridicată, depuneri lucioase şi cu structură fină) într-un domeniu de *p*H cuprins între 8,0 şi 9,0.

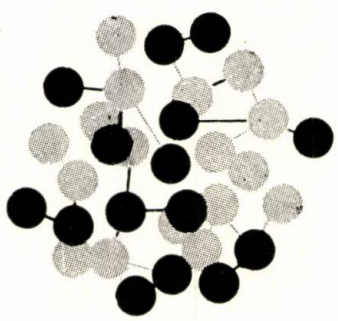
2. Studiul variaţiei supratensiunii catodice şi anodice în funcţie de *p*H a arătat că valoarea minimă a *polarizării*, pentru ambele procese, în condiţiile unei bune stabilităţi a electrolitului, se obţine la un *p*H de 8,5.

3. Eficienţa catodică a procesului este ridicată, atingînd valori maxime în domeniul de *p*H cuprins între 8,2 şi 8,6.

4. În domeniul de *p*H cuprins între 8,0 şi 8,5 depunerile obţinute au o structură fină şi aspect lucios, la o valoare a densităţii de curent de 30 mA/cm² şi, în consecinţă, pentru electrolitul de cuprare pe bază de pirofosfat cu adaos de agent de luciu, valoarea *p*H-ului, corespunzătoare unei băi de cuprare optime, este de 8,5.

Bibliografie

1. Glayman, J. Galvano, **37**, 1968, p. 819.
2. Damjanovic, A. şi Bockris, J. O'M. Electrochimica Acta, **10**, 1965, p. 111.
3. Kudriavţev, N. T. şi Neceaev, E. A. Zaşcita Metallov, **6**, 1970, p. 469.
4. Leiner, V. I. şi Velicico, I. A. Vestnik Maşinostroenia, **37**, 1957, p. 60.
5. Safranek, W. H. Modern Electroplating, ed. Löwenheim, F. A., J. Wiley, New York, 1967, p. 172.
6. Benninghoff, H. Oberfläche, **1970**, p. 8.
7. Passal, F. Plating, **46**, 1959, p. 628.
8. Levin, A. I. şi Gurilev, V. V. J. Prikladnoi Himii, **34**, 1961, p. 1775.
9. Hampel, J., Strumpf, G. şi Zeng, H. Elektrie, **17**, 1963, p. 269.
10. Dini, J. W., Johnson, H. R. şi Helms, J. R. Plating, **54**, 1967, p. 1337.
11. Waters, J. şi Aaron, A. J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 611.
12. Dikova, B. M. şi Kudriavţev, N. T. Himiia i Industriia (Sofia), **1970**, p. 307.
13. Irvine, T. H. Plating, **54**, 1967, p. 1251.
14. Kudriavţev, N. T. şi Dikova, B. M. Zaşcita Metallov, **5**, 1969, p. 177.
15. Napuch, E. Z. şi Neceaev, E. A. Zaşcita Metallov, **6**, 1970, p. 710.
16. Radovici, O., Vass, C. şi Solacolu, I. Electrotehnica, sub tipar.
17. Bek, R. Yu. şi Sorkin, G. M. Izvestia Sibirskovo Otdela Akademii Nauk, S.S.S.R., Seria Himiceskih Nauk, **1971**, p. 117.



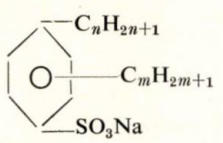
T. Badea, şi R. Andone

Acţiunea inhibitorilor „Sintam 58" asupra coroziunii oţelului carbon în soluţii de H_2SO_4 şi HCl

Este binecunoscut faptul că substanţe organice conţinînd legături multiple C—C, pot inhiba coroziunea materialelor feroase în medii acide [1—12]. Studiile experimentale în scopul elucidării mecanismului de acţiune a acestor compuşi a dus, în esenţă, la două ipoteze: prima bazată pe adsorbţia compuşilor pe suprafaţa metalică prin intermediul electronilor disponibili [7, 12] şi a doua pe presupunerea că stadiul iniţial este urmat de formarea unui film superficial de produşi cu greutate moleculară mare, ca rezultat al reducerii, hidrolizei sau polimerizării [6, 8, 9, 10].

Eficienţa inhibitorilor organici depinde de lungimea lanţului şi de structura moleculei, de poziţia atomului activ în ansamblul moleculei. Conform rezultatelor lui Akstinat [11], un inhibitor eficient ar trebui să aibă atomul activ legat la capătul final al unei catene laterale scurte, care să provină de preferinţă din centrul de simetrie al întregii molecule şi să fie protejată de către grupele neactive stabile.

Inhibitorii de tip „Sintam 58" sînt amestecuri de substanţe organice cu formula aproximativă.



$n = 10—14$

$m = 0 — 3$

Inhibitorii „Sintam 58a", „Sintam 58b" şi „Sintam 58c" se obţin prin adăugarea unor emulgatori la „Sintam 58".

În această lucrare se studiază eficacitatea acţiunii de protecţie a inhibitorilor „Sintam 58", „58a", „58b" şi „58c" * asupra coroziunii oţelului carbon în soluţii de acid sulfuric şi acid clorhidric.

Metoda experimentală

În lucrare se determină viteza de coroziune prin metoda gravimetrică şi se trasează curbele de polarizare anodică şi catodică prin metoda galvanostatică. Pentru determinările gravimetrice s-au luat în lucru probe metalice cu dimensiunile de $50 \times 30 \times 2$ mm, confecţionate din oţel carbon cu compoziţia: 0,16% C; 0,66% Mn; 0,13% Si; 0,36% P; 0,029% S pentru încercări în soluţii de acid sulfuric şi oţel carbon cu compoziţia: 0,09% C; 0,36% Mn; 0,004% P; 0,015% S pentru soluţii de acid clorhidric. Probele au fost polizate cu şmirghel 2/0, degresate în acetonă, uscate cu hîrtie de filtru şi menţinute în exsicator cel puţin 12 ore înainte de cîntărire; cîntărirea s-a făcut la o balanţă analitică cu precizia de 0,00001 g.

S-a lucrat cu trei probe paralele, în pahare Berzelius acoperite cu sticle de ceas. Volumul de soluţie a fost de 250 ml şi menţinut constant pe toată perioada încercării. Temperatura soluţiilor a fost menţinută constantă la 20 ± 2°C.

Iniţial s-a determinat viteza de coroziune pentru materialele luate în studiu în soluţii 20% H_2SO_4 şi 20% HCl, în funcţie de timp. Timpul în care viteza de coroziune a oţelului carbon, în aceste soluţii, atinge valori constante a constituit perioade de expunere a probelor în soluţiile acide inhibate.

Concentraţiile soluţiilor acide cu inhibitor „Sintam 58", „58a", „58b" şi „58c" luate în studiu au fost de 0,01 0,1, 0,2, 0,3 şi 0,5%.

Concentraţia optimă de inhibare la care eficacitatea a prezentat valori maxime a fost luată în studiu la trasarea curbelor de polarizare.

Curbele de polarizare anodică şi catodică au fost trasate în regim galvanostatic utilizînd o schemă potenţiometrică clasică. Celula electrochimică a fost din sticlă, cu spaţiile anodic şi catodic separate printr-o frită poroasă. Electrodul de lucru a fost confecţionat sub forma unui disc cu suprafaţa de 0,5 cm^2 şi fixat într-un tub de sticlă cu ajutorul unei răşini termoplastice. Suprafaţa de lucru a fost polisată cu hîrtie de şmirghel 3/0 şi degresată în acetonă.

Electrodul auxiliar a fost confecţionat din platină cu o suprafaţă de 2 cm^2. Drept electrod de comparaţie s-a folosit electrodul de calomel saturat (ECS). Potenţialul a fost măsurat cu ajutorul unui voltmetru electronic. Experienţele s-au efectuat la temperatura de 20 ± 1°C.

Rezultate experimentale şi discuţii

Dependenţa vitezei de coroziune $K(g/m^2h)$ de timpul de expunere a oţelului carbon în soluţii 20% H_2SO_4 şi 20% HCl este prezentată în figura 1.

Se observă că viteza de coroziune scade odată cu creşterea timpului de expunere în mediul corosiv, atingînd un palier. Astfel, viteza de coroziune în acid sulfuric devine aproximativ constantă în timp, după 96 ore, cînd are valoarea 99 g/m^2h, şi după 72 ore în acid clorhidric, la 30 g/m^2h.

Rezultatele determinărilor gravimetrice asupra acţiunii de inhibare a inhibitorilor organici de tip

* Inhibitorii Sintam 58 *a*, *b*, *c* au fost sintetizaţi în laboratorul T.O.G. al Institutului politehnic-Bucureşti, sub conducerea tov. prof. I. Drimuş, care ne-a pus la dispoziţie mostrele.

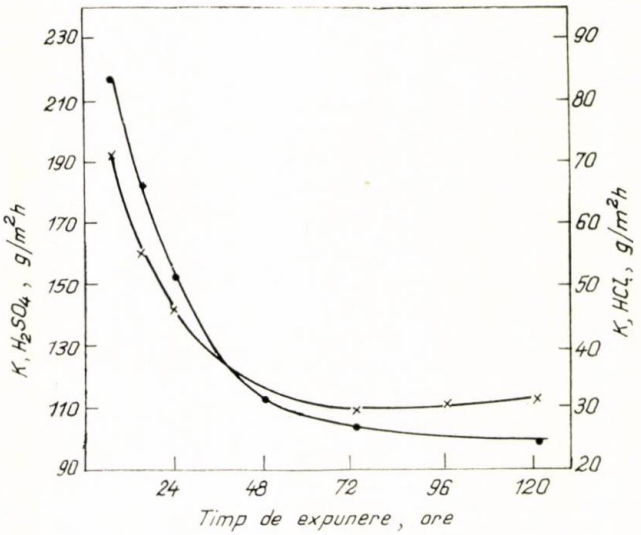


Fig. 1. Dependența vitezei de coroziune de timp pentru oțel carbon la 20°C:
● — 20% H_2SO_4; x — 20% HCl.

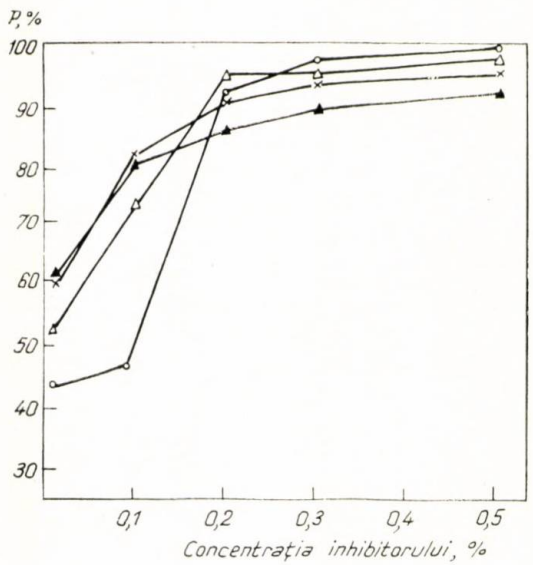


Fig. 2. Eficacitatea de protecție în funcție de concentrația inhibitorului în 20% H_2SO_4:
○ — Sintam 58; Δ — Sintam 58 a; ▲ — Sintam 58 b x — Sintam 58 c;

„Sintam 58" sînt prezentate în tabela 1 și în figurile 2 și 3. Timpul de expunere a probelor în soluțiile inhibate a fost de 96 ore pentru H_2SO_4 și 72 ore pentru HCl, reprezentînd timpul după care viteza de coroziune în acizii neinhibați devine constantă.

Eficacitatea acțiunii de inhibare, P, s-a calculat cu relația:

$$P\% = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100$$

în care:

K_0 este viteza de coroziune a oțelului carbon în absența inhibitorului, g/m²h.

K_1 — viteza de coroziune a oțelului carbon în prezența inhibitorului, g/m²h.

Diagramele din figurile 2 și 3 ilustrează dependența eficacității de protecție de concentrația inhibitorului pentru soluții 20% H_2SO_4 și, respectiv, 20% HCl.

Creșterea concentrației de inhibitor de la 0,01 la 0,5% determină o creștere importantă a eficienței în soluții de acid sulfuric. Astfel, în cazul inhibitorului Sintam 58, eficiența crește de la 44,3%, pentru o concentrație de 0,01, la 99,5%, pentru 0,5%.

În cazul soluțiilor de acid clorhidric, creșterea concentrației de inhibitor de la 0,01 la 0,5% are un efect mai redus asupra eficienței, aceasta variind, de exemplu, pentru inhibitorul Sintam 58 de la 82,4 la 97,3%.

Inhibitorii studiați, cu excepția Sintam 58b, au eficacități de peste 90% la o concentrație de numai 0,2%, iar după 0,3% inhibitor se atinge practic un palier. Ținînd seamă că o creștere a concentrației la 0,5% nu determină o creștere însemnată a eficienței, se poate considera drept optimă, pentru inhibarea coroziunii oțelului carbon în soluții 20% H_2SO_4 și 20% HCl, concentrația de 0,3%.

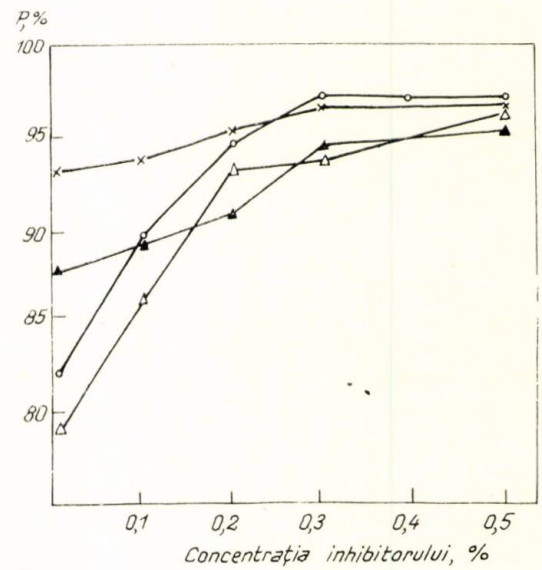


Fig. 3. Eficacitatea de protecție în funcție de concentrația inhibitorului în 20% HCl:
○ — Sintam 58; Δ — Sintam 58 a; ▲ — Sintam 58 b; x — Sintam 58 c

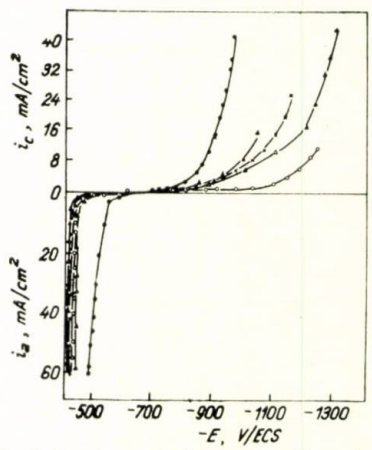


Fig. 4. Curbele de polarizare anodice și catodice pentru oțel carbon în 20% H_2SO_4 (—●—) în prezența a 0,5% inhibitor:
○ — Sintam 58; Δ — Sintam 58 a; ▲ — Sintam 58 b; x — Sintam 58c.

Tabela 1

DATE GRAVIMETRICE EXPERIMENTALE

Acidul	Conc. inhib., %	Sintam 58		Sintam 58 a		Sintam 58 b		Sintam 58 c	
		k, g/ m² h	P, %	K, g/m²n	P, %	k, g/m²h	P, %	K, g/m²h	P, %
20% H_2SO_4	0,01	11,0	44,3	9,2	53,1	7,5	62,2	7,5	61,95
	0,1	10,4	47,2	5,1	73,9	3,8	80,5	3,7	81,2
	0,2	1,5	92,1	1,02	94,9	2,7	86,1	1,5	92,1
	0,3	0,5	97,1	0,9	95,1	2,06	89,6	1,08	94,5
	0,5	0,09	99,5	0,3	98,6	1,5	92,5	0,8	95,6
20% HCl	0,01	2,2	82,4	2,6	79,6	1,6	87,4	0,8	93,3
	0,1	1,2	89,9	1,6	86,7	1,3	89,3	0,7	94,1
	0,2	0,6	94,9	0,8	93,6	1,1	90,9	0,6	95,4
	0,3	0,3	97,3	0,7	93,9	0,7	94,5	0,46	96,6
	0,5	0,3	97,3	0,4	96,8	0,5	95,4	0,44	96,7

Dacă se face o comparație a eficacităților atinse de cei patru inhibitori la concentrația maximă încercată de 0,5%, se obține următoarea ordine crescătoare a acțiunii de protecție, atît în acid sulfuric, cît și în acid clorhidric: Sintam 58b < Sintam 58c < Sintam 58a < Sintam 58. În soluții 20% H_2SO_4, Sintam 58 în concentrație de 0,5% asigură o protecție aproape totală, eficacitatea inhibitorului atingînd valoarea 99,5%.

Curbele de polarizare anodică și catodică trasate în soluțiile acide fără inhibitor și în prezența a 0,5% inhibitor sînt prezentate în diagramele din figurile 4 și 5.

Se constată că inhibitorii organici de tip „Sintam 58" reduc viteza de coroziune a oțelului carbon în medii acide prin frînarea reacției catodice, procesul de coroziune se desfășoară cu control catodic.

În tabela 2 sînt prezentate gradele de control calculate din curbele de polarizare cu ajutorul relației:

$$\% \; C_{a,c} = \frac{\Delta E_{a,c}}{\Delta Ea + \Delta Ec} \cdot 100,$$

Tabela 2

GRADELE DE CONTROL ANODICE ȘI CATODICE PENTRU $i = 12$ mA/cm²

Acidul	Inhibitorul	Cc%	Ca%
20% H_2SO_4	Sintam 58	90,6	9,4
	Sintam 58a	87,7	12,3
	Sintam 58b	84,0	16,0
	Sintam 58c	85,3	14,7
20% HCl	Sintam 58	77,9	22,02
	Sintam 58a	85,1	14,8
	Sintam 58b	74,6	25,4
	Sintam 58c	71,4	28,5

în care:

$C_{a,c}$ este gradul de control anodic sau catodic, %;

ΔEa — polarizația anodică, V;

ΔEc — polarizația catodică, V;

Calculul s-a făcut pentru densitatea de curent de 12 mA/cm².

Comparînd gradele de control catodice pentru cei patru inhibitori se găsește pentru acid sulfuric 20% următoarea ordine: Sintam 58b < Sintam 58c < Sintam 58a < Sintam 58.

Această ordine este identică cu cea stabilitată din analiza datelor gravimetrice.

Cu cît este mai mare polarizația catodică cu atît crește eficacitatea inhibitorului.

Prezența inhibitorilor Sintam 58 determină deplasarea potențialului staționar de coroziune cu aproximativ 90—95 mV în direcție nobilă, față de potențialul oțelului în soluții acide fără inhibitor.

Diferențele între potențialele staționare ale diferiților compuși Sintam 58 sînt de 5—10 mV, în cazul soluțiilor de acid sulfuric, și pînă la 50 mV în cazul acidului clorhidric.

Curbele anodice de polarizare prezintă o deplasare bruscă spre valori pozitive de aproximativ 100 mV pentru 4 mA/cm², după care potențialul se menține aproape constant pînă la valori ridicate ale curentului (110 mA/cm²).

Prin urmare, inhibitorii de tip „Sintam 58" reduc viteza de coroziune a oțelului carbon în soluții acide în principal pe seama creșterii polarizației catodice și într-o măsură redusă și pe seama frînării procesului anodic.

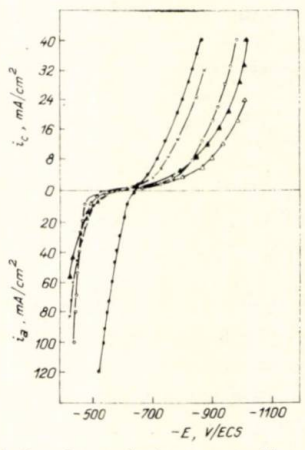


Fig. 5. Curbele de polarizare anodice și catodice pentru oțel carbon în 20% HCl (—●—) în prezența a 0,5% inhibitor:
O — Sintam 58; —Δ Sintam 58 a; ▲ — Sintam 58 b; x—Sintam 58 c.

Adăugarea de emulgatori la Sintam 58 m a dus la o mărire a capacității sale de protecție, numai pentru concentrații sub 0,3%.

Eficacitatea de protecție relativ ridicată, cît și prețul de cost relativ scăzut (preț informativ 3 lei/kg) duc la recomandarea inhibitorului Sintam 58 pentru protecția oțelului carbon în soluții 20% HCl și 20% H_2SO_4.

Concluzii

1. Viteza de coroziune a oțelului carbon atinge valori constante în timp și egale cu 99 g/m²h după 96 ore de expunere în 20% H_2SO_4 și 30 g/m²h, după 72 ore de expunere în 20% HCl.

2. Coroziunea oțelului carbon în soluții 20% H_2SO_4 și 20% HCl este redusă cu peste 90% în prezența a 0,3% inhibitor de tip „Sintam 58". Eficacitatea protectoare a acestor inhibitori la o concentrație de 0,5% crește în ordinea: Sintam 58b < Sintam 58c < Sintam 58a < Sintam 58.

3. Creșterea deosebită a polarizației catodice în prezența inhibitorilor „Sintam 58" duce la concluzia că ei acționează în principal asupra procesului catodic.

Bibliografie

1. Fischer, H. și Thoresen, G. Z. Elektrochem., **62**, 1958, p. 235.
2. Okamoto, G., Nagayama, M., Kato, J. și Bara, T. Corrosion Science, **2**, 1962, p. 21.
3. Forster, G. L., Oakes, B. D. și Kucera, C. H. Ind. Eng. Chem., **51**, 1959, p. 825.
4. Funkhouser, J. G. Corrosion, **17**, 1961, p. 283 t.
5. Duwell, E. D., Todd, J. W. și Butzke, H. C. Corrosion Science, **4**, 1964, p. 435.
6. Poting, G. W. J. Electrochem. Soc., **114**, 1967, p. 1 209.
7. Froment, M. și Desestret, A. Comptes Rendus du 2ème Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion, Annali Univ. Ferrara, N.S., Sez. V., Suppl. nr. 4, 1966, p. 223.
8. Putilova, I. N. Idem, 1966, p. 139.
9. Putilova, I. N. și Cislova, E. N. Protection of Metals, **2**, 1966, p. 244.
10. Podobaev, N. I., Voskresenskii, A. G. și Semikolenov, G. F. Protection of Metals, **3**, 1967, p. 88.
11. Aktinat, M. H. Werkstoffe und Korrosion, **21**, 1970, p. 4.
12. Kobayashi, K. și Fujii, S. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara 1970, p. 187.

BREVET Nr. 53.009

Dosar OSIM: 61 181
Data înregistrării: 3.X.1969
Data publicării: 2.XII.1971
Inventatori:
Chim. **Gunter Dressnandt**
Ing. **Teodor Crișan**
Ing. **Ana Nica**
Ing. **Teodor Kocsis**

C.I.B.: C 08, d, 3/06
Cl.: 39 c, 25/05
C.Z.U.: 678.43
Titular:
GRUPUL INDUSTRIAL PETROCHIMIC « BORZEȘTI »
Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej

LATEX PENTRU IMPREGNAREA CORDULUI ȘI PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACESTUIA

Prezenta invenție se referă la un latex pentru impregnarea cordului, folosit în fabricarea anvelopelor și a benzinelor transportoare și la un procedeu pentru obținerea acestui latex.

Latexul conform invenției este constituit din 13—25 părți greutate copolimer cu compoziția 70—80 părți greutate butadienă și 20—30 părți greutate alfametilstiren și 75—83 părți apă. Latexul are o plasticitate medie Mooney de 150—160 și dimensiunea medie a particulelor de 800—900 Å.

El se obține prin copolimerizarea în emulsie a butadienei cu alfametilstiren la rece, în prezență de săpun al acizilor grași, săpun de colofoniu disproporționat sau amestecul acestora. Se folosește un sistem de activare constituit din trilon-rongalită — sulfat feros, într-un raport exprimat în părți greutate de maximum 0,03—0,066, 0,05—0,1, 0,15—0,03, drept inițiatori peroxizi sau hidroperoxizi solubili în monomeri, iar pentru conferirea unei plasticități adecvate impregnării cordului utilizează drept regulator de catenă dodecil-mercaptan în proporție de 0,02—0,1 părți greutate față de total monomeri.

● ● ●

Graţiela Stănescu şi Aurelia Soare

Metodă spectrofotometrică în infraroşu pentru dozarea unor ierbicide tiolcarbamice

Compuşii tiolcarbamici de tipul S-etil-N-diizobutiltiolcarbamat, S-etil-N-etilciclohexiltiolcarbamat şi S-etil-N-hexametilentiolcarbamat, cunoscuţi în literatura de specialitate sub denumirea de butilat, cicloat şi molinat, sînt ierbicide selective cu o largă aplicabilitate în agricultură.

Metodele analitice utilizate pentru stabilirea concentraţiei în substanţă activă din produsele tehnice sau condiţionate se bazează, în general, pe metode gaz-cromatografice sau chimice [1]. În literatură se citează şi metode colorimetrice pentru determinarea concentraţiei în aceşti compuşi, în reziduurile unor plante [1].

Dozarea ierbicidelor tiolcarbamice din produsele condiţionate, prin metodele gaz-cromatografice, ridică probleme datorită prezenţei emulgatorului.

În cele ce urmează se descrie o metodă spectrofotometrică în infraroşu, originală, de dozare a conţinutului în substanţă activă din ierbicidele tiolcarbamice condiţionate, menţionate anterior. Metoda constă în măsurarea absorbanţei benzii de amidă I din compuşii tiolcarbamici, din regiunea 1 650 cm^{-1}, bandă care nu este influenţată de prezenţa unor ingrediente de condiţionare: toluen, clorbenzen şi emulgator, aşa cum a rezultat din încercările efectuate.

Cu privire la natura acestei benzi, în literatura de specialitate se arată că toate amidele terţiare (N,N'-disubstituite) prezintă o bandă puternică de amidă I între 1670 şi 1630 cm^{-1}, care nu este influenţată de schimbarea de fază sau de concentraţia soluţiilor [2]. Deoarece la aceste amide forma enolică nu este posibilă, această bandă se datoreşte exclusiv absorbţiei carbonilice. Frecvenţa apreciabil mai mică, decît absorbţia carbonilului din cetonele obişnuite, se datoreşte, probabil, efectului de rezonanţă cu forma ionică [3].

În cazul compuşilor tiolcarbamici analizaţi, poziţia acestei benzi este practic invariabilă situîndu-se, în soluţie de tetraclorură de carbon, la 1655 cm^{-1}, aşa după cum rezultă din figurile 1, 2 şi 3. Acest fapt este, de asemenea, în concordanţă cu referinţele din literatură, care atestă faptul că întrucît amidele disubstituite NN' sînt incapabile de a forma legături de hidrogen, absorbţia carbonilică nu este influenţată de complexitatea moleculei sau de schimbările de stare. Se certifică, de asemenea, faptul că această bandă apare la 1 650 cm^{-1}, cu excepţia cazului cînd un grup fenilic este substituit la atomul de azot şi cînd, de obicei, poziţia acestei benzi este ceva mai ridicată [3].

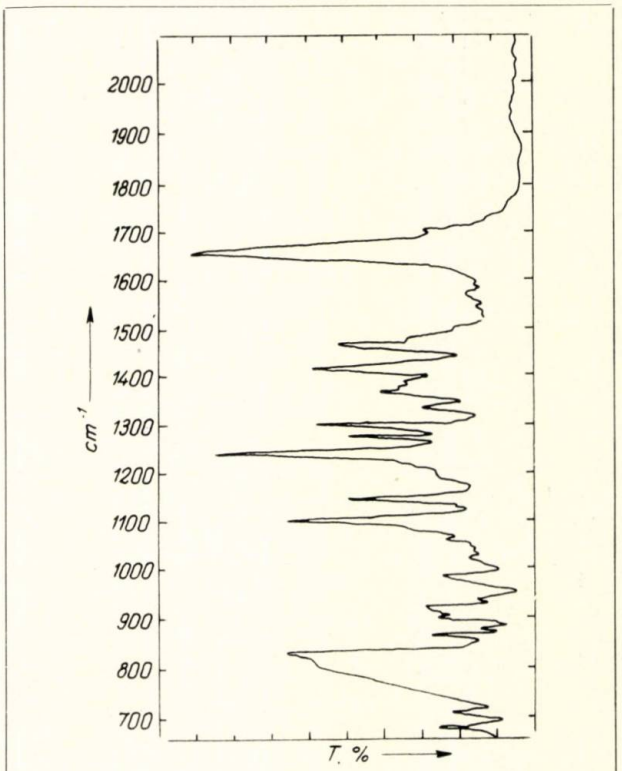


Fig. 1. S-etil-N-diizobutiltiolcarbamat sol. 0,5% CCl_4.

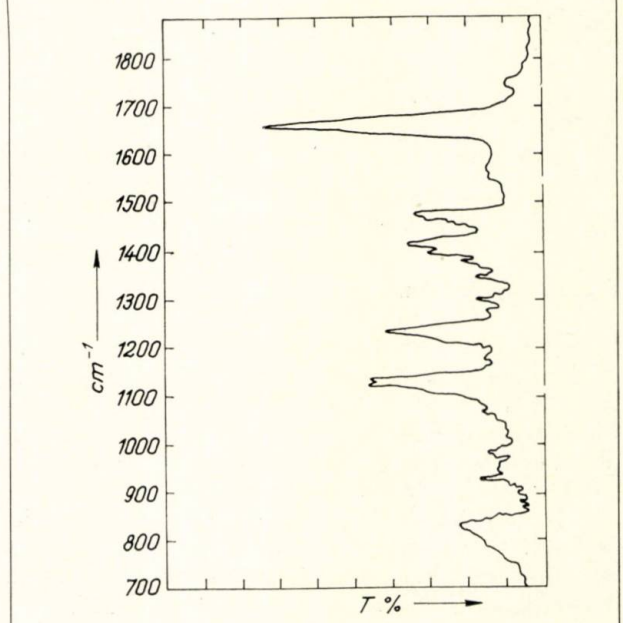


Fig. 2. S-etil-N-etilciclohexiltiolcarbamat sol. 0,5% CCl_4.

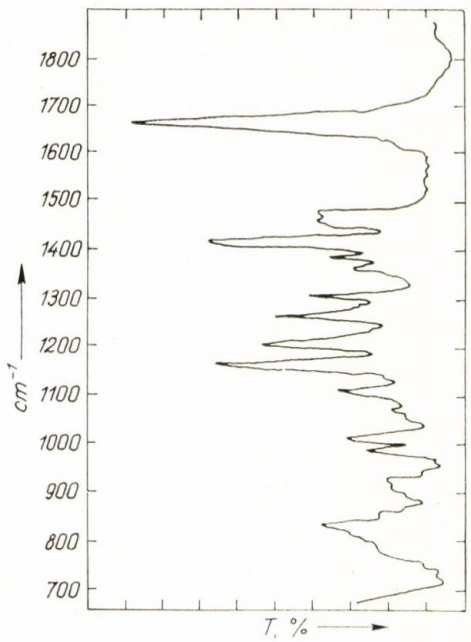


Fig. 3. S-etil-N-hexametilentiolcarbamat, sol. 1 % CCl_4.

tice constînd din probe de ierbicide condiţionate, analizate prin metoda propusă, şi adaosuri de substanţă pură. Rezultatele sînt redate în tabelele 1—6.

Tabela 1 conţine rezultatele obţinute la verificarea metodei pentru compusul S-etil-N-diizobutiltiolcarbamat.

Eroarea determinărilor la analiza acestui compus din produsele condiţionate s-a calculat cu legea de

Tabela 2

Nr. crt.	Substanţa luată în lucru, g	% gr găsit	Eroare faţă de medie
1	0,7030	71,90	—0,85
2	0,4650	73,76	+1,01
3	0,5850	71,16	—1,59
4	0,6570	73,31	+0,56
5	0,5220	73,62	+0,87

$\bar{X} = 72{,}75$ $\quad t_t = 2{,}776$

$n = 5$ $\quad t_c = 3{,}081$

$S = 1{,}145$ $\quad t_t \cdot S_x = 1{,}432$

$S_x = 0{,}516$ $\quad A = 72{,}75 \pm 1{,}432$

$$\varepsilon = \frac{t_c \cdot S_x}{x} \cdot 100 = 2{,}18\%$$

Tabela 1

Nr. crt.	Proba	Introdus, g			Găsit, g	Diferenţa	Eroare, %
		proba	etalon	total			
1	amestec a	0,02408	0,0345	0,05858	0,05724	—0,00134	—2,28
2	amestec b	0,01644	0,02630	0,04274	0,04052	—0,00222	—5,19
3	amestec c	0,00836	0,04460	0,05296	0,05528	+0,00232	+4,38
4	amestec d	0,01695	0,04000	0,05695	0,05596	—0,00099	—1,73
5	amestec e	0,01283	0,04320	0,05603	0,05784	+0,00181	+3,23

Tabela 3

Nr. crt.	Proba	Introdus, g			Găsit, g	Diferenţa	Eroare, %
		proba	etalon	total			
1	amestec f	0,0285	0,0139	0,0424	0,0438	+0,0014	+3,30
2	amestec g	0,0134	0,0213	0,0347	0,0335	—0,0012	—3,46
3	amestec h	0,0052	0,0398	0,0450	0,0440	—0,0010	—2,22
4	amestec i	0,0276	0,0130	0,0406	0,0391	—0,0005	—1,23
5	amestec j	0,0325	0,0078	0,0403	0,0415	+0,0012	+2,98

Partea experimentală

S-a lucrat pe soluţii de concentraţii de 0,7% în tetraclorură de carbon. Calculul concentraţiei în substanţă activă s-a efectuat pe baza absorbtivităţilor procentuale stabilite pentru fiecare compus în parte, pe amestecuri de substanţă pură, cu ingrediente de condiţionare în proporţia utilizată în practică.

Măsurătorile au fost efectuate prin metoda liniei de bază. Ca aparatură s-a utilizat spectrofotometrul de infraroşu UR_{10}, Zeiss-Iena, prismă de clorură de sodiu, cuvă cu grosimea de 0,04 cm NaCl.

În scopul verificării metodei propuse, s-au efectuat, pentru fiecare ierbicid în parte, amestecuri sintedistribuţie Student [4]. Intervalul de încredere pentru un nivel de probabilitate de 95%, cu un număr de determinări $n = 5$, corespunde la $\bar{X} = \pm 1{,}43\%$.

Rezultatele calculului statistic sînt redate în tabela 2.

În tabela 3 se dau rezultatele obţinute la verificarea metodei pentru compusul S-etil-N-etilciclohexiltiolcarbamat.

Rezultatele calculului statistic pentru acest compus sînt redate în tabela 4.

Tabelele 5 şi 6 conţin, respectiv, rezultatele privind verificarea metodei pentru compusul S-etil-N-hexametilentiolcarbamat şi datele calculului statistic.

Tabela 4

Nr. crt.	Substanță luată în lucru, g	%gr. găsit	Eroarea față de medie
1	0,4250	69,85	—0,41
2	0,6532	71,24	+0,98
3	0,3948	70,04	—0,22
4	0,6230	69,62	—0,64
5	0,5876	70,54	+0,28

$\bar{X} = 70{,}26$ $\quad t_t = 2{,}776$

$n = 5$ $\quad t_c = 1{,}807$

$S = 0{,}7858$ $\quad t_c \cdot S_x = 0{,}6396$

$S_x = 0{,}3541$ $\quad A = 70{,}26 \pm 0{,}6396$

$$\varepsilon = \frac{t_c \cdot S_x \cdot 100}{X} = 0{,}91\%$$

intervalul 1600—1700 cm^{-1}. Se măsoară absorbanța la 1655 cm^{-1} prin metoda liniei de bază. Cu ajutorul relației (1), se calculează absorbtivitatea procentuală pentru fiecare ierbicid tiolcarbamic în parte.

$$A = k \cdot c \cdot d \qquad (1)$$

în care:

A este absorbanța măsurată la 1655 cm^{-1};
k — absorbtivitatea procentuală;
c — concentrația în %gr. ierbicid pur;
d — grosimea cuvei, cm.

La analiza unui produs condiționat se procedează în mod analog, folosind în calcul absorbtivitatea procentuală determinată anterior. Concentrația procentuală în substanță activă se stabilește cu ajutorul relației (2):

$$C\% = \frac{c_i}{a} \cdot 100 \qquad (2).$$

în care:

$C\%$ este conc. % în substanță activă din produsul condiționat;
c_i — conc. % în substanță activă din a g probă;
a — produs condiționat analizat, g.

Tabela 5

Nr. crt.	Proba	Introdus, g			Găsit, g	Diferența	Eroare, %
		proba	etalon	total			
1	amestec k	0,0197	0,0382	0,0579	0,0574	—0,0005	—0,86
2	amestec l	0,0308	0,0315	0,0623	0,0642	+0,0019	+3,04
3	amestec m	0,0206	0,0354	0,0560	0,0554	—0,0006	—1,07
4	amestec n	0,0316	0,0080	0,0396	0,0397	+0,0001	+0,25
5	amestec o	0,0025	0,0376	0,0401	0,0415	+0,0014	+3,49

Tabela 6

Nr. crt.	Substanță luată în lucru, g	%gr. găsit	Eroarea față de medie
1	0,6920	69,11	—0,31
2	0,6700	69,71	+0,29
3	0,7500	68,33	—1,09
4	0,7321	69,93	+0,51
5	0,5180	70,03	+0,61

$\bar{X} = 69{,}42$ $\quad t_t = 2{,}776$

$n = 5$ $\quad t_c = 3{,}43$

$S = 0{,}703$ $\quad t_t \, S_x = 0{,}879$

$S_x = 0{,}317$ $\quad A = 69{,}42 \pm 0{,}879$

$$\varepsilon = \frac{t_c \times S_x}{X} \; 100 = 1{,}566\%$$

Modul de lucru

Pentru stabilirea absorbtivităților procentuale se cîntăresc la balanța analitică 0,05 g ierbicid pur, se dizolvă în tetraclorură de carbon p.a. și se aduc la balon cotat de 10 cm^3. O porțiune din soluție se introduce în cuva de 0,04 cm NaCl și se înregistrează

Concluzii

S-a pus la punct o metodă spectrofotometrică în infraroșu, de stabilire a concentrației în substanță activă dintr-o serie de ierbicide tiolcarbamice în amestec cu ingredienți de condiționare. Metoda constă în măsurarea absorbanței benzii de amidă I din regiunea 1655 cm^{-1}.

Eroarea metodei nu depășește $\pm$ 5%.

Bibliografie

1. Zweig, G. Analytical Methods for Pesticides Plants Growth Regulators and Food Additives, 1967, New-York.
2. Rao, C. N. R. Chemical Applications for Infrared Spectroscopy, 1963, New-York.
3. Bellamy, L. J. The Infrared Spectra of Complex Molecules, 1954, London.
4. Baiulescu, G. (coordonator) Metode fizice de analiză în chimia analitică, VI, 1970.

V. Ghiordănescu şi G. Marinescu

Metoda de purificare a clorurii de argint pentru creşteri de cristale

Pentru analizele spectrochimice ale soluţiilor în domeniul infraroşu sînt necesare uneori, cuve speciale. De exemplu, soluţiile apoase nu pot fi analizate decît în cuve rezistente la solventul H_2O, fapt ce limitează foarte mult posibilitatea de alegere a materialului necesar construirii cuvei. Clorura de argint se foloseşte ca material rezistent la soluţii apoase în domeniul spectral 0,5—20 μm [1]. Ferestrele pentru cuve se taie din monocristale. Inconvenientul principal la folosirea acestui material constă în pierderea transparenţei prin expunerea la lumina de laborator. Studii fizice au arătat că procesul de înnegrire în volumul cristalului, după iradierea în domeniul vizibil al spectrului, este legată de puritatea cristalelor [2]. Creşterea unui cristal fără impurităţi necesită o purificare chimică prealabilă (obţinere de AgCl foarte pur din reactivi foarte puri) şi fizică (purificare prin topire, zonală [3]).

Dacă nu se face o purificare înaltă a materialului, procesul de înnegrire a cristalelor de clorură de argint se poate anihila prin dopare cu Hg [4].

Modul de lucru

Autorii au avut drept scop obţinerea clorurii de argint de puritate suficientă pentru creşteri de cristale rezistente la agentul luminos.

S-a folosit $AgNO_3$ (Uzinele metalo-chimice-Zlatna, lot nr. 20) care a necesitat o purificare prin recristalizări repetate din soluţie şi HCl purificat prin distilare. Pentru prepararea AgCl s-a adoptat metoda precipitării omogene, folosind indicaţiile din literatură cu privire la acest material [5]. După uscarea precipitatului s-a obţinut AgCl sub formă de granule. Creşterea cristalului din materialul rezultat în urma precipitării a arătat insuficienţa operaţiilor menţionate; este posibil ca urme de apă rămase după uscarea precipitatului să contribuie negativ la obţinerea unor cristale cu transparenţă suficientă. Mai mult, creşterea cristalului prin metoda Bridgman este nesigură cu un astfel de material, deoarece în zona rece a instalaţiei de creştere cristalul se contractă, producînd spargerea fiolei. Acest efect nedorit se explică prin lipirea clorurii de argint de sticlă sau cuarţ, în prezenţa oxidului de argint [3]. Spargerea fiolelor de razotherm este remarcată şi în lucrarea [6], fără a se da explicaţie fenomenului.

Eliminarea urmelor de apă şi a oxidului de argint s-a realizat în trei etape:

1. Precipitatul uscat este pus într-un tub de razotherm de circa 50 cm lungime şi 1,5 cm diametru şi este încălzit încet în atmosferă de argon, pînă la topire. Argonul se introduce cu ajutorul unui tub de razotherm de circa 0,6 cm diametru. În timpul topirii, precipitatul lasă pe pereţii fiolei şi al tubului de barbotare o mare parte din reziduuri.

2. Se barbotează topitura circa 10 min cu argon trecut prin tetraclorură de carbon. Rolul barbotării cu tetraclorură de carbon pentru diferite cloruri este evidenţiat în [7].

3. Se cristalizează topitura prin coborîrea fiolei într-un gradient de temperatură. Viteza de coborîre a fiolei a fost de 2 cm/h. În timpul cristalizării se menţine atmosfera de argon.

Aceste etape au fost definitivate după o serie de încercări, care au relevat următoarele:

— încercarea de cristalizare în aer permite apariţia oxidului de argint şi duce la spargerea fiolelor;

— purificarea prin topire zonală folosind fiole de cuarţ este anevoioasă şi costisitoare;

— folosirea fiolelor de razotherm este indicată, ele nu produc o impurificare suplimentară;

— încercări de dopare cu Hg au arătat că se poate slăbi procesul de înnegrire, proces ce are loc în prezenţa unor centri activi. În prezenţa ionilor Cu^+ care produc înnegriri însemnate la dopaje mici (~ 0,1 p.p.m.), se observă o scădere în intensitatea benzii de absorbţie creată prin iradiere. La un dopaj rezonabil cu Hg (circa 0,5%), în prezenţa ionilor Cu^+ banda de absorbţie nu dispare complet.

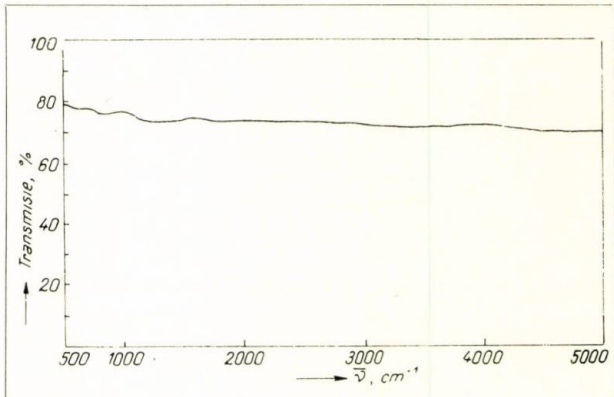


Fig. 1. Spectrul de transmisie al unei ferestre de AgCl de 0,3 cm grosime înregistrat la un spectrometru UR 10. Corecţia datorită pierderilor prin reflexie pe tot domeniul a fost evaluată la 20% (valoarea indicelui de refracţie şi dependenţa de lungimea de undă au fost luate din [1]).

Materialul obținut după o singură cristalizare are o transparență bună și este rezistent la agentul luminos. Cristalele crescute cu acest material nu se lipesc de pereții fiolei de creștere (se observă inele de interferență între cristal și peretele sticlei razotherm).

Concluzii

Prin purificarea clorurii de argint obținută din reactivi de puritate tehnică se pot realiza creșteri de cristale necesare confecționării de piese optice (cuve, prisme, polarizori) pentru infraroșu. Spectrul de transmisie al unei ferestre de 0,3 cm grosime și 30 cm diametru este reprezentat în figura 1.

Bibliografie

1. Hackforth, H. Infrared Radiation Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, 1960.
2. Moser, F., Nail, N. R. și Urbach, F. J. Phys. Chem. Solids, **9**, nr. 3/4, 1959, p. 217.
3. Moser, F., C. Burnham, D. C. și Tippins, H. H. J. Appl. Phys. **32**, nr. 1, 1961, p. 48.
4. Saskolskaia, M. P. și Dobrjanskii, G. F. D.A.N. **168**, nr. 4, 1966, p. 804.
5. Nail, N. R., Moser, F., Goddard, P. E. și Urbach, F. Rev. Sci. Instrum. **28**, 1957, p. 275.
6. Beznosicov, B. Rost Kristallov, **3**, p. 342.
7. Lebl, M. și Trnka, J. Z. Phys, **186**, 1965, p. 128.

▲ ▲ ▲

BREVET nr. 53.008

Dosar OSIM: 61 180 C.I.B.: 39 c, 25/05
Data înregistrării: 3.X.1969 Cl.: C 08 d, 3/06
Data publicării: 2.XI.1971 C.Z..U: 678.43

Inventatori: Ing. **Valentin Boiesan**
Ing. **Teodor Crișan**
Chim. **Gunter Dressnandt**
Chim. **Lucia Biriș**
Ing. **Paraschiva Mitran**
Ing. **Iosif Sirchis**

Titular: GRUPUL INDUSTRIAL PETROCHIMIC „BORZEȘTI"
Oraș Gheorghe Gheorghiu-Dej

Procedeu pentru obținerea cauciucului sintetic în emulsie

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea cauciucului butadienalfametilstirenic în emulsie, la rece, utilizînd drept emulgator săpun de colofoniu disproporționat, săpun al acizilor grași sau amestecul acestora.

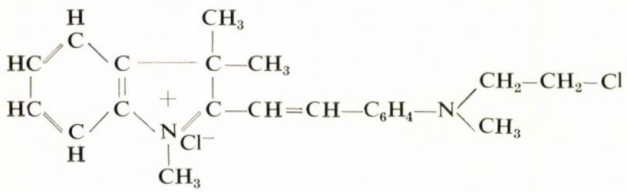
Procedeul este caracterizat prin aceea că micșorează cantitatea de emulgator folosit în procedeele cunoscute cu menținerea unei viteze de copolimerizare și a unei stabilități a latexului corespunzătoare, folosește drept mediu de reacție o cantitate de apă redusă în proporție de 10—25%, corespunzător reducerii cantității de emulgator, desfășurînd copolimerizarea în absența electrolitului, iar pentru mărirea conversiei, pînă la 70—75% (anterior s-a realizat maximum 63%) fără afectarea proprietăților fizico-mecanice și de prelucrare a cauciucului, utilizează regulator de catenă în proporție de 0,2—0,3 % față de total monomeri.

D. Petrea și C. Pătroescu

Studiul extractiv-spectrofotometric al reacției dintre Au (III) și colorantul Astrazon Rosa FG

Reacțiile dintre ionul Au(III) și diverși coloranți organici bazici au constituit obiectul de cercetare pentru numeroși chimiști analiști. Dintre coloranții mai importanți utilizați în scopul determinării aurului, se amintesc Rodamina B[1], Roșu de Rodamină[2–3], Albastru de Victoria 4R[4], Astra violet 3R[5], Albastru bazic K[6].

În această lucrare se prezintă rezultatele cercetării extractiv-spectrofotometrice a reacției dintre ionul Au(III) și colorantul bazic Astrazon Rosa FG, a cărui formulă este:



În soluții de acizi halogenați, cationul colorantului schimbă protonul acidului $HAuX_4$ formînd compusul B_{org}. AuX_4, care se extrage în solvenți organici.

I. Modul de lucru

Reactivii utilizați

1. Soluție de $AuCl_3$, care a fost obținută prin dizolvarea aurului metalic în amestec de acid clorhidric și acid azotic (3:1). După repetate evaporări la sec și reluări cu acid clorhidric, soluția a fost diluată la balon cotat. Concentrația inițială a soluției de $AuCl_3$ a fost de $1{,}3.10^{-3}$ M.
2. Soluția apoasă de Astrazon Rosa FG, cu concentrația 1.10^{-3} M. Puritatea colorantului a fost verificată argentometric.
3. Soluție concentrată de acid clorhidric (12 N).
4. Solvenți organici: benzen, eter, cetone.

Aparatură folosită

1. Spectrofotometru V.S.U.-2
2. Cuve de 0,5 cm.
3. Pîlnii de separare.
4. Baloane cotate, pipete.

Tehnica de lucru

În pîlnii de separare de 50 cm³, s-au pipetat între 0,02 și 0,25 cm³ soluție de $AuCl_3$, cu concentrație $1{,}3.10^{-3}$ M. S-au adăugat cîte 1 cm³ HCl 12 N și cîte 1,5 cm³ soluție apoasă de colorant cu concentrația 2.10^{-3} M. Volumul fazei apoase a fost completat la 10 cm³ prin adăugare de apă distilată. În același mod s-au pregătit și probele-martor, cu deosebirea că în locul soluției de aur s-a pipetat apă distilată. În fiecare pîlnie s-au adăugat apoi 10 cm³ solvent organic. După agitare timp de un minut și separarea fazelor s-a măsurat absorbanța fazei organice.

Condiții de înregistrare

Măsurătorile absorbanței s-au efectuat în cuve de 0,5 cm, pe spectrofotometru VSU-2, la lungimea de undă de 530 nm și cu o fantă de 0,1.

II. Factorii care influențează reacția

Lungimea de undă. Încercările preliminare au arătat că atît colorantul liber, cît și compusul absorb la aceeași lungime de undă. În figura 1 se prezintă variația absorbanței compusului față de martor, în funcție de lungimea de undă.

Din grafic se vede că absorbanța maximă este la lungimea de undă de $\lambda = 530$ nm.

Aciditatea soluției. Menținînd constanți ceilalți parametri ai reacției și variind concentrația acidului clorhidric, s-au obținut rezultatele prezentate în figura 2.

Din grafic se constată că absorbanța maximă este pentru o concentrație a soluției în acid clorhidric de 1,2 N.

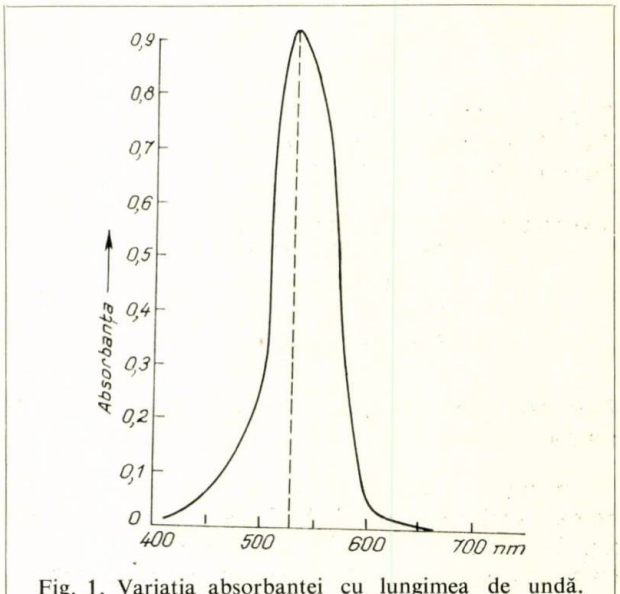


Fig. 1. Variația absorbanței cu lungimea de undă.

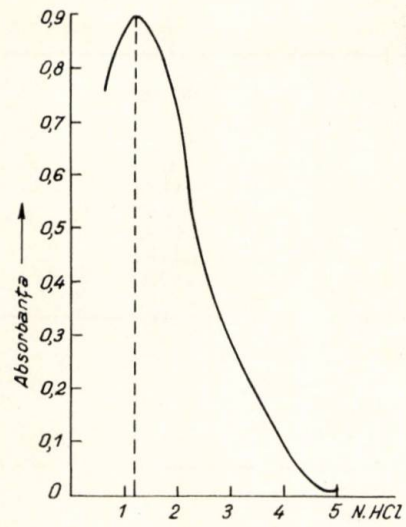


Fig. 2. Variația absorbanței cu aciditatea soluției.

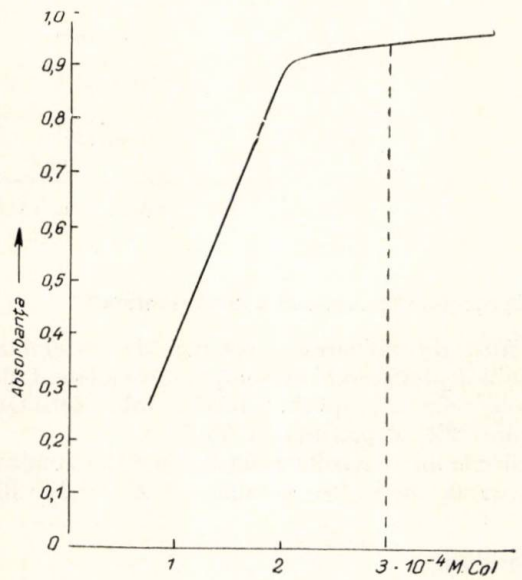


Fig. 3. Variația absorbanței cu concentrația soluției.

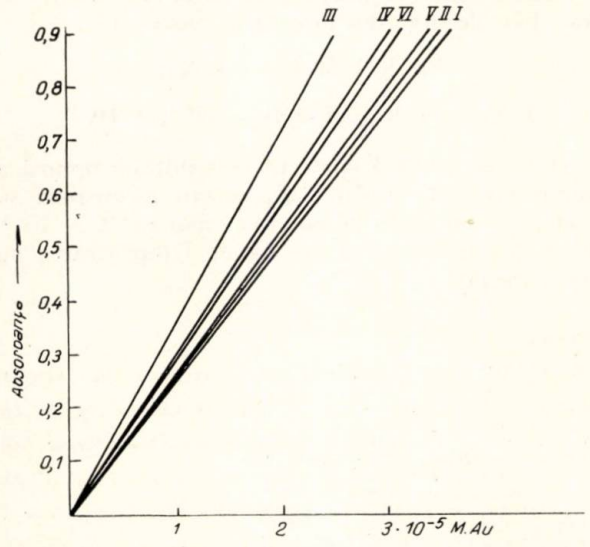


Fig. 4. Variația absorbanței cu concentrația aurului și natura solventului.

Solvenți: I — benzen; II — benzen eter (2: 1); III — benzen acetona (2: 1); IV — benzen M.E.C. (2: 1); V — benzen izoBMC (2: 1); VI — benzen Ciclo H (2: 1).

Concentrația colorantului. Din figura 3, se observă că concentrația optimă a colorantului în soluție trebuie să fie de cel puțin 2.10^{-4} M.

Alegerea solventului. Încercările calitative au arătat că unii solvenți, cum sînt cloroformul și tetraclorura de carbon, nu extrag apreciabil cloroauratul reactivului, iar cetonele singure, deși extrag compusul, nu pot fi utilizate pentru că extrag și o mare cantitate de colorant liber. În plus, la aciditatea de lucru ele devin parțial miscibile cu faza apoasă. Solvenții utilizați de autori sînt: benzen, benzen + eter, benzen + + acetonă, benzen + metiletilcetonă (MEC), benzen + izobutilmetilcetonă (izoBMC) și benzen + + ciclohexanonă (CicloH). Ei prezintă aproximativ aceeași extractibilitate, așa cum se observă din figura 4.

Concentrația metalului. Cloroauratul de Astrazon Rosa FG respectă legea de proporționalitate (Lambert-Beer-Bouguer), pînă la limitele $2,5 \cdot 10^{-5}$ M — $3,6 \cdot 10^{-5}$ M, în funcție de solventul utilizat, așa cum se constată și din figura 4.

Exprimînd altfel sensibilitatea, se afirmă că atunci cînd se utilizează ca solvent benzen + acetonă (2: 1) aurul se poate determina între limitele: 0,14—2,5 μg Au/cm³. Cînd se utilizează ca solvent benzenul, limitele de determinare a metalului sînt cuprinse între valorile: 0,2—3,5 μg Au/cm³.

Coeficienții molari de extincție corespunzător solvenților I și III din figura 4, exprimați în $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$, sînt: $5 \cdot 10^4$ și respectiv $7,2 \cdot 10^4$.

Interferențe. Reacția aurului cu colorantul Astrazon Rosa FG este deranjată de prezența ionilor metalici: Fe(III), Tl(III), Ga(III) și Sb(III), cînd concentrația acestora este echivalentă sau depășește concentrația aurului din soluție. Nu deranjează prezența ionilor Al(III) și In(III), așa cum se observă din tabela 1.

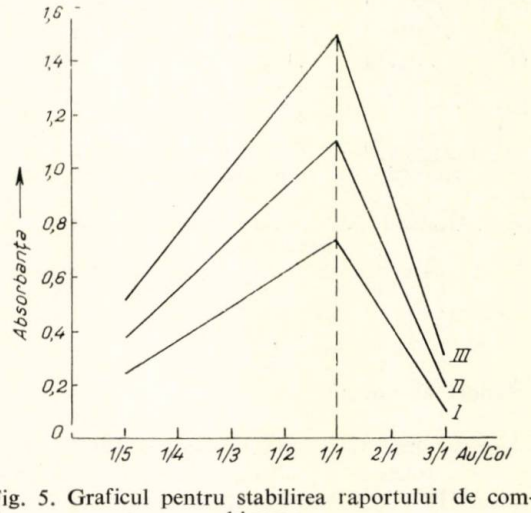


Fig. 5. Graficul pentru stabilirea raportului de combinare:

I { $1 \cdot 10^{-4}$ M Au / $1 \cdot 10^{-4}$ M col. II { $1 \cdot 50 \cdot 10^{-4}$ M Au / $1 \cdot 50 \cdot 10^{-4}$ M col.

III { $2 \cdot 10^{-4}$ M Au / $2 \cdot 10^{-4}$ M col.

Tabela 1

INTERFERENȚA UNOR IONI STRĂINI

Ionul cercetat adăugat, g	Ionii străini adăugați, g	Ionul cercetat găsit, g	Diferența, g
Au (III) 20,00	Al (III) 27,00	20,00	0,00
	Ga (III) 13,94	33,94	+13,94
	In (III) 20,00	Au (III) 20,00	0,00
	Tl (III) 30,60	37,42	+17,42
	Fe (III) 56,00	59,03	+39,03
	Sb (III)122,00	23,13	+3,13

Tabela 2

DETERMINAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE

Nr. crt.	Concentrația molară		p	$x_{max.}$	K
	Au (III)	colorant			
1	$8 \cdot 10^{+5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	2	0,40	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$
2	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	2,5	0,38	$1{,}22 \cdot 10^{-5}$
3	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	5	0,26	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$

Valoare medie $1{,}37.10^{-5}$

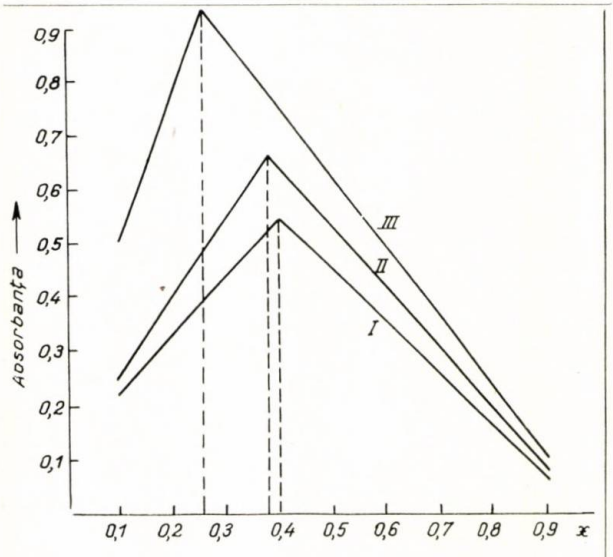


Fig. 6. Graficul pentru determinarea constantei de instabilitate:

I { $8 \cdot 10^{-5}$ M Au; $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ M col. *II* { $8 \cdot 10^{-5}$ M Au; $2 \cdot 10^{-4}$ M col.

III { $8 \cdot 10^{-5}$ M Au; $4 \cdot 10^{-4}$ M col.

III. Raport de combinare

Folosind metoda seriilor echimoleculare inițiate de Job, s-a ajuns la concluzia că raportul de combinare Au(III) — Astrazon Rosa FG este de 1:1. Rezultatele experimentale se prezintă în figura 5.

IV. Determinarea constantei de instabilitate

Pentru determinarea constantei de instabilitate, s-au utilizat trei perechi de soluții neizomolare. Calculele s-au efectuat aplicînd relația Job. Rezultatele experimentale se prezintă în figura 6.

Valorile lui x, rezultate din figura 6, au condus la o constantă medie de instabilitate $K = 1{,}37 \cdot 10^{-5}$.

V. Concluzii

Reacția dintre Au(III) și colorantul bazic Astrazon Rosa FG, decurge din următorul mecanism:

$$AuCl_3 + HCl \rightleftharpoons HAuCl_4$$

$$HAuCl_4 + B_{org}\,Cl \rightleftharpoons B_{org}\,AuCl_4 + HCl$$

Deși din figura 3 reiese că concentrația optimă a colorantului este $2 \cdot 10^{-4}$ M, autorii recomandă să se utilizeze un exces de colorant, mai exact $3 \cdot 10^{-4}$, M, după cum reiese și din figura 3 (aplatizarea nu este perfectă).

Bibliografie

1. Mac Nulty, B. J. și Woolard, L. D., Anal. Chim. Acta **13**, 1955, p. 154.
2. Ivanov, V. N., Busev, A. I. și Gorbunova, M. N. Zh. Anal. Khim. **25**, nr. 3, 1970, p. 461.
3. Beamish, F. E. The Analytical Chemistry of the Noble Metals (1966) I-ediție, Ed. Pergamon Press New York.
4. Kish, P. P., Sestedeseatnaia, H. L. și Pitur, F. F. Zh. Anal. Khim. **24**, nr. 10, 1969, p. 1 501.
5. Armeanu, V. și Băloiu, L. M., Anal. Chim. Acta, **44**, nr. 1, 1969, p. 230.
6. Podberescaia, N. K., Zh. Anal. Khim. **20**, nr. 1, 1968, p. 296.
7. Ilica, D. D., Chimie analitică **1**, nr. 4, 1972, p. 218.

▼ ▼ ▼

H. Rutkowski şi J. Flack**

Contribuţii la analiza substanţelor detonante. Determinarea carbonului şi hidrogenului prin tehnica analizei elementare*

Caracteristica inerentă a explozivilor de iniţiere este de a se descompune brusc la atingerea unei anumite temperaturi. Violenţa acestei reacţii de descompunere nu poate fi diminuată, de obicei, nici dacă are loc o încălzire lentă. Acest fapt atrage după sine pericolul deteriorării aparaturii sau împiedică desfăşurarea analizei.

În determinarea elementară a substanţelor explozive are loc, în mod obişnuit, o diluare prealabilă a acestora cu substanţe inerte, cum sînt nisipul calcinat, oxidul de cupru etc. Acest procedeu conduce, deseori, la rezultate bune, dar nu poate fi aplicat şi în cazul explozivilor de iniţiere, care reacţionează, de obicei, cu o viteză şi o violenţă atît de mare, încît amestecul de diluant şi de substanţă de analizat este aruncat în tubul de combustie, ceea ce face imposibilă determinarea.

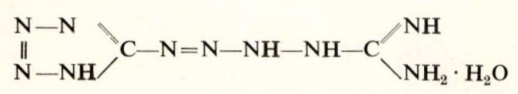
Dunstan şi Griffiths [1] şi Ingram [2] au încercat să înlăture această dificultate prin adoptarea combustiei umede, folosind în acest scop oxidanţi lichizi, care permit trecerea carbonului din explozivii de iniţiere sau din alte substanţe explozive direct în bioxid de carbon. Dezavantajul acestei metode constă în faptul că nu permite determinarea conţinutului de carbon al substanţei de analizat. În afară de aceasta, potrivit afirmaţiei autorilor, „combustia umedă" nu poate fi aplicată în cazul tetracenului ***, care reacţionează prea violent.

Avînd în vedere importanţa tehnică a tetracenului, care se foloseşte frecvent ca adaos detonant, scopul autorilor a fost să înlăture dificultăţile amintite şi să elaboreze o metodă de determinare a conţinutului de carbon şi de hidrogen din explozivii de iniţiere, punînd un accent deosebit pe tetracen.

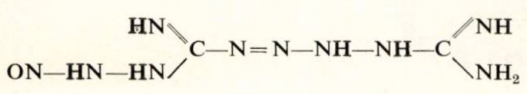
* Comunicare a Laboratorului de cercetări analitice al VEB Sprengstoffwerk Schonebeck/E., R.D.G.

** Institutul pentru lacuri şi vopsele Magdeburg — R. D. Germană.

*** Tetracen sau hidrat de 1-C5-tetrazolil-4-guanil-tetrazină:



cunoscut înainte sub denumirea de guanilnitrozoaminoguanil-tetrazină:



Oxidarea explozivilor de iniţiere

Prin metoda de „combustie umedă" s-a demonstrat că este posibilă o transformare oxidativă lentă a explozivilor de iniţiere. Aceasta a condus la ideea că, în cazul alegerii unui oxidant adecvat, frînarea reacţiei ar fi posibilă şi în „combustia uscată". Pornind de la această premisă, au fost cercetaţi diferiţi detonanţi, şi anume, explozivii de iniţiere cel mai des folosiţi la scară tehnică, după cum rezultă din tabela 1. În

Tabela 1

TEMPERATURILE DE DETONARE A EXPLOZIVILOR DE INIŢIERE, DE IMPORTANŢĂ TEHNICĂ

Explosiv de iniţiere	Temperatura de detonare °C
Nitrorezorcinat de plumb	circa 260
Fulminat de mercur	170
Azidă de plumb	170
Tetracen	circa 140
Acetilură de cupru	120

cadrul cercetării, a fost inclusă şi azida de plumb, cu toate că nu conţine carbon şi hidrogen, pentru a verifica dacă se poate realiza şi în acest caz o reacţie lentă de descompunere oxidativă.

Pentru a permite determinarea conţinutului de hidrogen, posibilitatea de alegere a oxidanţilor a fost limitată la oxidanţii lipsiţi de hidrogen. În afară de aceasta, a fost cercetată şi posibilitatea folosirii unor catalizatori în etapa pregătitoare.

Permanganatul de potasiu şi pentoxidul de vanadiu au condus întotdeauna la o detonare puternică, independent de viteza de încălzire. Amestecul de azotat de sodiu şi pentaoxid de vanadiu a condus, la început, la rezultate bune, dar, în cazul nitrorezorcinatului de amoniu (temperatură de detonare ~ 260°C), se produce o reacţie deosebit de violentă, însoţită de un pocnet ascuţit şi de distrugerea totală a nacelei.

Rezultatele primelor încercări de topire oxidantă au fost promiţătoare, astfel încît lucrările au fost continuate, verificînd comportarea unui amestec format din azotat de sodiu, azotat de potasiu şi pentaoxid de vanadiu, care a condus la rezultate bune în cazul nitrorezorcinatului de plumb. În timp ce la această substanţă se constată o reacţie lentă însoţită de umplere, explozivii de iniţiere cu temperaturi de

detonație mai mici au prezentat, în continuare, o reacție violentă. În sfîrșit, s-a ajuns la rezultatele dorite, folosind un amestec de azotat de sodiu, azotat de potasiu, azotit de sodiu și pentaoxid de vanadiu. Acest amestec a permis oxidarea lentă, cu umflarea tuturor substanțelor enumerate în tabela 1. Numai în cazul unor viteze de încălzire mari se mai puteau observa, din cînd în cînd, străfulgerări în amestecul de reacție.

Partea experimentală

Azotatul de sodiu, azotatul de potasiu, azotitul de sodiu și pentaoxidul de vanadiu se usucă în etuvă, în vederea îndepărtării umidității. După răcire în exicator se mojarează un amestec de 1 g azotat de sodiu cu 1 g azotat de potasiu, avînd grijă ca mojarul să fie de asemenea uscat. Se adaugă succesiv, cu ajutorul unei spatule, 1 g azotit de sodiu mojarat și 0,3 g pentaoxid de vanadiu. Amestecul se introduce într-un balon conic și se continuă amestecarea prin rotirea balonului. Acest amestec are acum o durată nelimitată de păstrare.

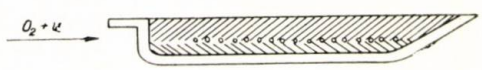


Fig. 1.

Umplerea nacelei de cuarț se face în felul indicat în figura 1. La început, se acoperă fundul nacelei cu un strat de amestec de oxidare, iar apoi urmează cîntărirea probei de exploziv, avînd grijă să nu ajungă exploziv la capătul posterior al nacelei, care se așează spre cuptorul de combustie. După cîntărire, se controlează încă o dată dacă pe pereții sau la capătul posterior al nacelei se află sau nu substanță de analizat. După acest control, conținutul nacelei se acoperă cu amestecul oxidant, netezind suprafața cu ajutorul unei spatule, dar fără apăsare. În acest fel, la capătul din spate al nacelei nu se va afla decît amestecul de oxidare, iar proba va fi învelită complet în acest amestec. Pentru a evita o încălzire prea rapidă a conținutului nacelei, este necesar să se verifice, înainte de conectarea la sursa de încălzire, ca distanța dintre nacelă și cuptorul de combustie să fie suficient de mare. Apropierea cuptorului se va face lent, ținîndu-se seama de gradientul de temperatură a cuptorului și controlîndu-se continuu conținutul nacelei. Inițierea reacției se manifestă prin colorarea în brun a marginilor umpluturii, urmată de o umflare incipientă a acesteia. Înainte de fiecare nouă deplasare a cuptorului trebuie să se aștepte ca reacția să se stingă complet. În caz contrar, se produce o spumare care depășește marginile nacelei și murdărește tubul de cuarț al cuptorului. Apropierea cuptorului se face pas cu pas, pînă cînd reacționează toată cantitatea de probă. Toate celelalte operații se execută conform tehnicii clasice de analiză elementară. Este necesar un control periodic al umpluturii tubului de combustie în ceea ce privește activitatea stratului de bioxid de plumb, puternic solicitat în cadrul acestui procedeu analitic.

Rezultatele obținute

Metoda descrisă a permis constrîngerea tuturor explozivilor de amorsare, enumerați în tabela 1, la o reacție lentă, care poate fi valorificată în analiza elementară. Metoda nu necesită o aparatură specială și a fost elaborată folosind o aparatură de combustie semimicroanalitică KUMPAN, care se află în comerț. Noua metodă permite analizarea fără dificultăți a conținutului de carbon și de hidrogen din explozivii de inițiere.

Bibliografie

1. Dunstan, I. și Griffiths, J. V. Analytical Chemistry, Washington, 34, nr. 10, 1962, p. 1348–1349.
2. Ingram, G. Methods of Organic Elemental Analysis, London, Chapman & Hall, 1962, p. 73–80.

Simona Bădilescu, Lucia Tincu şi Mariana Dejan

Metode spectrofotometrice în infraroşu pentru caracterizarea şi analiza unor ierbicide triazinice

În această lucrare se prezintă o metodă spectrofotometrică în infraroşu pentru caracterizarea şi analiza ierbicidului triazinic cunoscut sub denumirea comercială de „Prometrin" (2-metilmercapto-4,6-*bis*-izopropilamino-*s*-triazină), precum şi a intermediarului său de sinteză „Propazin" (2-clor-4,6-*bis*-izopropilamino-*s*-triazină), el însuşi ierbicid.

Produsul tehnic obţinut prin procedeele uzuale conţine substanţă activă într-o proporţie de aproximativ 92%, hidroxiderivaţi triazinici (1—2%), clorură de sodiu (2—3%) şi compuşi, ca: 2-amino-4-izopropilamino-6-metiltio-*s*-triazina (I), 2, 4, 6-tri-izopropilamino-*s*-triazina (II), 2,4-bis-izopropilamino-6-metoxi-*s*-triazina (III), 4-etilamino-2-clor-6-izopropilamino-*s*-triazina (IV), 2-etilamino-4-izopropilamino-6-metiltio-*s*-triazina (V) şi 2-izopropilamino-4,6-*bis*-metiltio-*s*-triazina (VI), a căror concentraţie totală nu depăşeşte în mod obişnuit 2—3% [1].

Metodele chimice recomandate de literatură pentru analiza acestor compuşi nu sînt specifice, rezumîndu-se, fie la dozarea clorului în analiza „Propazin"-ului tehnic [2], fie la dozarea grupelor alchilaminice pentru analiza produsului „Prometrin" [3].

Rezultatele analizelor sînt eronate, datorită interferării tuturor compuşilor care conţin grupările respective, dar care sînt inactivi din punctul de vedere al activităţii ierbicide. De asemenea, metoda dozării grupei „metilmercapto" printr-o scindare acidă a „Prometrin"-ului este imprecisă, această reacţie nefiind cantitativă [4].

Metodele colorimetrice şi spectrofotometrice UV [5,6] sînt, de asemenea, nespecifice şi sînt adecvate, în special, pentru analiza reziduurilor de ierbicide din sol şi din plante.

Metodele spectrofotometrice în infraroşu, elaborate în acest studiu pentru analiza acestor ierbicide, se bazează pe dozarea grupei „amino" la 3 430 cm^{-1} — bandă caracteristică vibraţiei de valenţă azot-hidrogen (ν_{N-H}). În afară de dozarea componentului major, spectroscopia IR permite şi evaluarea unor produşi secundari, în special a hidroxiderivaţilor corespunzători, care, datorită formei tautomere cetonice stabile sub care apar [7, 8], prezintă benzi de absorbţie caracteristice în domeniul 1 700—1 800 cm^{-1}.

Spectrele s-au înregistrat la un spectrofotometru în infraroşu Perkin-Elmer 621, în cuve de tip Zeiss.

1. Metodă spectrofotometrică de analiză a produsului tehnic „Propazin"

A. *Determinarea conţinutului de substanţă activă în produsul tehnic*

Pentru dozarea substanţei active în produsul tehnic s-a utilizat banda corespunzătoare vibraţiei de valenţă azot-hidrogen de la 3 430 cm^{-1}, bandă izolată şi suficient de intensă pentru determinări cantitative. Substanţa pură (2-clor-4,6-*bis*-izopropilamino-*s*-triazina, p.t. = 214°C), necesară preparării soluţiilor-etalon, s-a obţinut prin recristalizări repetate din cloroform, puritatea verificîndu-se prin cromatografie în strat subţire [9—11] şi prin absenţa din spectru a benzilor caracteristice hidroxiderivaţilor. S-au preparat soluţii-etalon de diferite concentraţii şi s-a trasat curba de etalonare. Determinările s-au efectuat în cuvă de clorură de sodiu cu grosimea de 0,42 mm, utilizînd drept solvent cloroform proaspăt distilat şi anhidru.

Metoda s-a verificat pe amestecuri-etalon, adăugîndu-se unui produs tehnic cantităţi precis cunoscute de substanţă pură şi urmărindu-se modul în care aceasta se regăseşte în amestecul obţinut prin metoda elaborată (tabela 1).

Tabela 1

ANALIZA AMESTECURILOR-ETALON

Produs tehnic, g	PPZ pur, g	Total PPZ pur, g	Calculat, % PPZ	E_{3430}	PPZ, g	Găsit, % PPZ	Difer., %
0,145	0,0299	0,161	92,4	0,096	0,161	92,1	—0,3
0,16	0,04	0,17	85,0	0,102	0,171	85,5	+0,5

Hidroxiderivaţii triazinici sînt foarte puţin solubili în cloroform [2], iar compuşii I—VI, care ar putea interfera, datorită concentraţiei lor totale foarte mici, nu influenţează, practic, valoarea extincţiei benzii de dozare.

Datele comparative de analiză a propazinului prin metoda elaborată, faţă de rezultatele obţinute prin metoda curentă de dozare a clorului, arată o diferenţă de aproximativ 2% între cele două metode.

B. *Metoda spectrofotometrică de evaluare a hidroxiderivaților în propazina tehnică*

Metoda se bazează pe evaluarea globală a hidroxiderivaților conținuți în propazina tehnică, utilizînd absorbțiile caracteristice grupelor carbonil la 1 750 cm^{-1}. Determinările se fac în soluții de N-metilpirolidonă (NMP), în cuve de NaCl de 0,1 mm.

Produsul tehnic conține diferiți hidroxiderivați, absorbția de la 1 750 cm^{-1} reprezentînd astfel o absorbție globală. Sinteza și, mai ales, separarea acestor derivați sînt extrem de dificile, de aceea curbele de etalonare s-au trasat utilizînd acid cianuric pur. În acest scop, s-au preparat amestecuri-etalon conținînd cantități variabile de acid cianuric pur, alături de 2-clor-4,6-*bis*-izopropilamino-*s*-triazină pură. Pentru eliminarea interferențelor se calculează un raport al extincțiilor la 1750 și 1570 cm^{-1} (banda aparținînd propazinei) și se reprezintă grafic R ($R = \varepsilon_{1750\ cm^{-1}} / \varepsilon_{1570\ cm^{-1}}$) în funcție de precentul de acid cianuric conținut în amestec. Calculul se face ținîndu-se cont de corespondența dintre conținutul de grupe carbonil în acid cianuric și o monohidroxipropazină.

2. Metodă spectrofotometrică de analiză a conținutului de substanță activă în produsul tehnic „Prometrin"

Metoda se bazează pe dozarea grupei„ amino" din molecula 2-metilmercapto-4,6-*bis*-izopropilamino-*s*-triazinei, utilizînd drept bandă analitică banda ν_{N-H} de la 3 438 cm^{-1}. Analiza se bazează, ca și în cazul analizei substanței active din Propazin, pe solubilitatea diferențiată a substanței active în cloroform față de hidroxiderivații care ar putea afecta precizia determinărilor [1]. Calculul se face pe baza unei curbe de etalonare trasate cu soluții de concentrații cunoscute de substanță activă pură. Precizia metodei s-a verificat prin adăugarea unor cantități precis cunoscute de substanță pură unui produs tehnic și analiza acestor amestecuri prin metoda propusă. Rezultatele astfel obținute indică o precizie satisfăcătoare a metodei.

În tabela 2 se prezintă date comparative față de rezultatele obținute prin metoda scindării acide a prometrinului, cu formare de metilmercaptan [1].

Tabela 2

ANALIZA SUBSTANȚEI ACTIVE DIN PRODUSUL TEHNIC ȘI CONDIȚIONAT „PROMETRIN"

Proba	Metoda scindării acide	Metoda I.R.	Diferența %
1	98,38	96,40	—1,98
2	91,00	93,30	+2,3
3	97,90	98,00	+0,1
4	58,8	59,3	+0,5
5	52,8	51,0	—1,8
6	68,0	65,0	—3,0

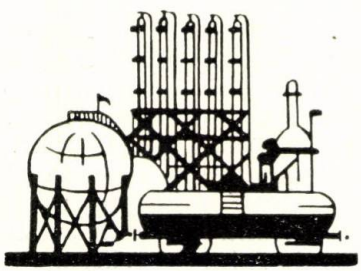
Metoda s-a utilizat cu rezultate bune și pentru analiza substanței active în produsul condiționat, agenții de condiționare neafectînd precizia determinărilor.

Concluzii

S-au efectuat metode spectrofotometrice în infraroșu pentru caracterizarea și analiza unor ierbicide triazinice. Aceste metode substituie cu rezultate bune metodele chimice laborioase și nespecifice și furnizează date utile care le completează pe cele obținute prin metoda cromatografică în strat subțire.

Bibliografie

1. * * * Ciba-Geigy, Analytical Methods, nr. 2651.
2. Zweig, G. Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives, **IV**
3. Marcunas, P. C. și Riddick, J. A. Anal. Chem., **23**, 1951, p. 337.
4. Ashworth, M. R. F., Titrimetric Organic Analysis **XV**, New-York, 1964, p. 242.
5. Bary, D. L. și Lisk, D. J., J. Agr. Food Chem., **7**, 1959, p. 560.
6. Burchfield. H. P. și Storrs, E. E., Z. Anal. Chem., **228**, 1967, p. 124.
7. Yakutin, V. I., Makarova, N. P. și Dobov, S. S., Zav Lab., **31**, 1965, p. 564.
8. * * * Chem, Y. Y. T., J. AOAC 50, 1967, p. 595.
9. Delley, R., Friedrich, K., Karlhuber, B. și Stemurbach, K., Z. Anal. Chem., **228**, 1967, p. 23.
10. Henkel, H. G., Ebing, W. și Chromat, J., **19**, 1964, p. 283.
11. Abbott, D. C Bunting, J. A. și Thompson, J., Analyst, **90**, 1965. p. 356.



Ana Şerbănescu

Studiul spectrofotometric al reacţiei dintre Tl (III) şi colorantul albastru astrazon B

Taliul a fost studiat în reacţie cu o serie de coloranţi triarilmetanici şi rodaminici [1—17]. De asemenea, s-a studiat influenţa grupelor N-alchilice şi a heteroatomilor din structura unor coloranţi bazici asupra stabilităţii combinaţiilor cu metalele [18—21] şi a purităţii coloranţilor folosiţi ca reactivi spectrofotometrici [22].

Studiind influenţa grupărilor analitice funcţionale ale reactivilor pentru determinarea elementelor, autoarea s-a fixat asupra colorantului albastru astrazon B, care prezintă interes pentru determinarea spectrofotometrică a taliului, deoarece, fiind un colorant bazic din clasa diaminotrifenilmetanului, cationul său în mediul de HBr poate forma cu anionul complex $TlBr_4^-$, o combinaţie colorată, insolubilă în mediul apos şi care să se extragă în solvenţi organici nemiscibili cu apa. Pentru stabilirea condiţiilor în care taliul se poate determina prin metoda extractivo-spectrofotometrică cu acest colorant, s-a studiat comportarea analitică a compusului tetrabromtalat de albastru astrazon B. Rezultatele obţinute prin studiul întreprins confirmă posibilitatea colorantului ales de a reacţiona cu taliul, manifestînd o mare sensibilitate, stabilitate şi o înaltă selectivitate.

Partea experimentală

S-a urmărit stabilirea unor condiţii optime pentru formarea şi separarea combinaţiei complexe cercetate. Astfel, aciditatea mediului s-a realizat cu ajutorul soluţiei de HBr 40%, care s-a folosit, în volumul final al fazei apoase, în concentraţie de 2 N, sau 3 ml HBr 40% în volum final de 10 ml. Solventul pentru extracţie a fost benzenul, în care colorantul albastru astrazon B se extrage foarte puţin (fig. 1, curba C_4). Soluţiile de Tl(III) s-au obţinut din Tl_2SO_4, oxidat la Tl(III) în soluţie de HBr de concentraţie cunoscută, pentru a evita hidroliza. S-au pregătit soluţii cu concentraţiile de 100 şi 50 μg/ml taliu.

Colorantul albastru astrazon B (C_{25} H_{28} N_2 Cl_2, M = 427,42) din clasa trifenilmetanului s-a folosit în concentraţie de $3 \cdot 10^{-3}$ M/l în apă, 0,36% impur, cu o puritate de 38,56%. În volumul final al fazei apoase cercetate, concentraţia a fost de $1 \cdot 10^{-3}$ M/l (pur). Colorantul formează cu $TlBr_4^-$ bromtalatul de culoare albastră, care se stabilizează prin extragerea în benzen. Intensitatea culorii creşte o dată cu conţinutul de taliu.

În studiul spectrofotometric efectuat, volumul fazelor (apoasă şi organică) s-a păstrat constant 10/10 ml; concentraţia totală a taliului în probă s-a raportat la volumul fazei organice de 10 ml.

Ca aparatură s-a utilizat spectrofotometrul VSU-1 Zeiss Jena; cuvele pentru determinări au avut o grosime de strat de 1 cm; toate măsurătorile s-au efectuat la 630 nm, lungime de undă la care complexul obţinut are absorbţia maximă.

Modul de lucru

În pîlnii de separare de 50 ml se introduc soluţiile de Tl(III) cu titrul cunoscut, apoi se adaugă 3 ml HBr de 40%, 4 ml colorant de 0,36% şi apă pînă la 10 ml fază apoasă în fiecare pîlnie. Probele astfel pregătite şi omogenizate se agită 2 min cu cîte 10 ml benzen; după separarea fazelor, extractele organice se trec în cuve şi se fotometrează la 630 nm. Proba-martor se pregăteşte în mod identic, fără să se adauge soluţia de taliu.

Studiul spectrofotometric al reacţiei cu albastru astrazon B

1. *Absorbanţa combinaţiei complexe variază în funcţie de natura extractantului*, de aceea, pentru alegerea solventului s-au cercetat o serie de solvenţi şi amestecuri de solvenţi organici, dînd fiecare un anumit coeficient molar de absorbţie. Cea mai bună extracţie, cu o absorbanţă maximă, s-a obţinut pentru benzen din care colorantul se extrage puţin. Extractele în benzen dau un coeficient molar de extincţie $\varepsilon = 1{,}1 \cdot 10^5$. Astfel, în cadrul întregului studiu efectuat, pentru extracţia combinaţiei complexe formate de anionul complex $TlBr_4^-$ cu cationul colorantului albastru astrazon B, s-a utilizat numai benzenul.

2. *Influenţa lungimii de undă asupra absorbanţei.* S-au determinat spectrele de absorbţie electronică (fig. 1): al reactivului în apă 0,36%, faţă de apă ca probă de referinţă, curba C_1; spectrele complexului de taliu extras în benzen, C_2 — proba de comparaţie fiind benzenul pur, iar C_3 — proba de comparaţie fiind o probă-martor pregătită în mod identic cu proba complexului, dar lipsind Tl(III). Curba spectrală C_4 reprezintă spectrul reactivului extras în benzen (proba-martor), în care colorantul se extrage foarte puţin (după cum se observă din figură), proba de referinţă fiind benzenul (solventul pur).

Din studierea curbelor spectrale, se constată că reactivul, colorantul albastru astrazon B, folosit în apă (forma ionică), curba C_1, prezintă maximum de

absorbție la $\lambda = 600$ nm, iar cînd este folosit în soluție organică (forma moleculară), curba C_4 prezintă maximum de absorbție la $\lambda = 625 —$ 630 nm.

Într-o lucrare anterioară [10] s-a studiat reacția dintre colorantul triarilmetanic albastru Victoria și anionul complex $TlBr_4^-$. Cercetînd spectrele de absorbție electronică obținute în mediul apos al celor doi coloranți de același tip și spectrele complecșilor extrași în benzen se constată următoarele:

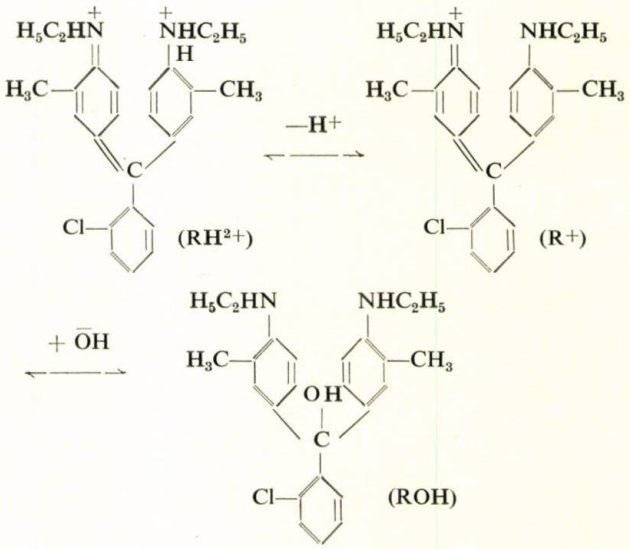
— Maximul de absorbție de la 600 nm (al albastrului astrazon B, fig. 1, C_1) s-a deplasat la 610 nm (al albastrului Victoria), ceea ce se explică prin natura diferită a auxocromilor ($—NHC_2H_5$ la albastru astrazon B și $—N(CH_3)_2$ la albastru Victoria) și este în legătură cu conjugarea electronilor neparticipanți ai auxocromilor cu electroni π ai cromoforului și cu greutatea moleculară mai mare a colorantului albastru Victoria, care deplasează banda de absorbție spre lungimi de undă mai mari.

— În spectrul bromtalatului de albastru Victoria, în afară de maximul principal de la 630 nm, mai apare un umăr, mai accentuat decît cel din spectrul colorantului, ca un maxim secundar plasat la o lungime de undă mai mică (570 nm). În cazul colorantului albastru astrazon B, nu apare decît maximul principal, pentru bromtalatul de albastru astrazon B la 630 nm (fig. 1, C_2 și C_3). După teoria lui Lewis și Calvin, cînd molecula este simetrică și plană, ca de exemplu la albastru astrazon B (fig.1), se observă în spectrul său și al combinației sale cu $TlBr_4^-$ un singur maxim în domeniul vizibil. Cînd molecula nu este simetrică, cum este cazul colorantului albastru Victoria, spectrul combinației prezintă două maxime. Banda de absorbție de la lungimea de undă mai mare s-ar datora unui sistem electronic oscilant orientat după axa cea mai lungă a moleculei, incluzînd și auxocromii; banda de la lungimea de undă mai mică ar fi produsă de un sistem oscilant perpendicular pe primul. La moleculele simetrice, cele două tipuri de absorbție, care ar corespunde la două tranziții electronice diferite, se contopesc, apărînd o singură bandă de absorbție în spectrul vizibil.

— Maximul spectrului de absorbție electronică al bromtalatului de albastru astrazon B se află deplasat batocrom (fig. 1, C_2 și C_3) față de spectrul colorantului în apă (fig. 1, C_1), deplasare care poate fi atribuită formării complexului cu transfer de sarcină de tipul $\sigma — \pi$, adică cu transferul electronului de la anionul $[Tl^- Br_4]^-$ la cationul organic (R^+).

3. *Influența acidității soluției apoase.* Reacția dintre ionul $TlBr_4^-$ și albastru astrazon B se produce în mediu acid de HBr. Pentru studierea spectrofotometrică a acestei reacții s-a folosit modul de lucru indicat, variindu-se aciditatea soluției cu HBr de 40% de la 1,36 la 3,74 N în volumul final. Cercetînd în figura 2 influența acidității asupra extracției combinației complexe R $[Tl\ Br_4]$, se observă că aceasta se obține și se extrage cel mai bine la aciditatea de 2 — 2,4 N. În concluzie, determinările s-au executat la aciditatea de 2 N a soluției apoase. Curbele din figură corespund la absorbanțe, folosind ca probe de comparație solventul pur (curba superioară) și martorul (curba inferioară), pentru un conținut de 10 μg Tl(III)/10 ml volum final.

În stare solidă și în soluții de o anumită aciditate, albastru astrazon B există în forma R^+, formă în care el este folosit pentru a extrage anioni în procedeele analitice, ca cel din lucrarea de față. În soluții mai acide este prezentă forma RH^{2+}, iar în soluție alcalină se produce baza carbinol incoloră:



În această lucrare s-a studiat extractibilitatea complexului R $[TlBr_4]$, măsurînd absorbanța soluțiilor de diferite acidități la lungimea de undă a absorbanței maxime pentru forma R^+, adică la 630 nm. Rezultatele, reprezentate grafic în figura 2, arată vizibil că ionul R^+ analitic util nu este complet format și nu este prezent în cantități apreciabile, decît numai peste un domeniu îngust de aciditate, de la 2 la 2,4 N în HBr.

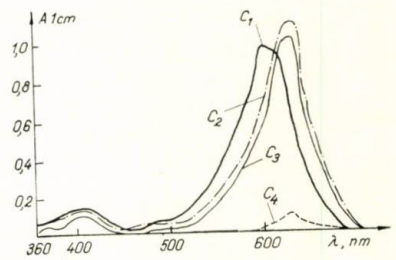


Fig. 1. Spectre de absorbție electronică:
C_1 — reactivul $1.8 — 10^{-5}$ g/ml în apă; C_2-Tl complex 20 μg/10 ml benzen, față de benzen; C_3-Tl complex 20 μg/10 ml, față de martor; C_4 — reactivul (martorul), față de benzen.

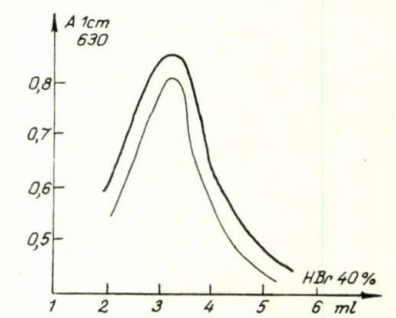


Fig. 2. Influența acidității.

4. *Influența concentrației reactivului.* S-au studiat stabilitatea și extractibilitatea complexului $R[TlBr_4]$, lucrîndu-se ca în cazurile precedente, variindu-se numai concentrația reactivului albastru astrazon B(R). S-au folosit cantități crescînde de la 1,5 la 6 ml soluție apoasă 0,36% de reactiv. Absorbanța probelor (fig. 3), măsurată la 630 nm (față de solventul pur — benzenul — și față de martor, ca probe de referință), prezintă o creștere mare pentru 3 ml soluție apoasă de colorant, apoi pentru cantități mai mari rămîne constantă. Curbele din figura 3 s-au executat pentru 10 μg Tl(III) și 4 ml HBr 40%. Puritatea colorantului nu influențează absorbanța probelor dacă se folosește același conținut de colorant pur.

S-a lucrat cu 4 ml colorant de 0,36%, puritate de 38,56%.

5. *Graficul de etalonare.* S-au cercetat probe cu conținut crescînd de taliu, de la 2,5 la 20 μg Tl(III), în 10 ml extras benzenic. Absorbanța extractelor organice s-a măsurat la 630 nm și crește cu concentrația de taliu, conform legii Bouguer Lambert-Beer (fig. 4) pentru limitele menționate; reacția dovedește o mare sensibilitate pentru 0,25 la 2 μg Tl/ml. Intensitatea culorii complexului atinge imediat valoarea maximă și este stabilă 24 de ore, în care timp nu se produc reacții secundare. Graficul din figura 4 a fost executat folosind în probe 3 ml HBr 40%/10 ml (C_1) și 4 ml HBr 40%/10 ml (C_2), iar colorantul s-a adăugat în ambele cazuri în cantitate de 4 ml 0,36%/10 ml.

Coeficientul molar de absorbție al complexului bromtalatul de albastru astrazon B, extras în benzen, are o valoare mare de $1{,}1 \cdot 10^5$, ceea ce dovedește, de asemenea, sensibilitatea ridicată a reacției cu colorantul folosit. Așadar, albastru astrazon B dă un complex stabil și o reacție sensibilă, reproductibilă și exactă cu Tl(III), care se poate astfel separa prin extracție selectivă de alte metale, datorită condițiilor deosebite create.

Pe baza rezultatelor spectrofotometrice obținute s-a instituit o nouă metodă analitică de determinare cantitativă a taliului, care poate fi aplicată la stabilirea microcantităților de taliu din minereuri și subproduse industriale.

6. *Influența ionilor străini.* S-a studiat interferența următorilor ioni metalici: Sb, Hg, In, Ga, Bi, Pb, Cu și Fe. Stibiul în proporții foarte mici perturbă complet determinarea Tl(III) cu albastru astrazon B. Concentrațiile posibile ale ionilor celorlalte metale cercetate, prezenți la determinarea taliului cu albastru astrazon B, de la care încep să influențeze determinarea, sînt trecute în tabela 1. Concentrația taliului în soluțiile cercetate a fost de $5 \cdot 10^{-5}$ M/l. După

Tabela 1

Ion	$Me/TlBr_4^-$	E_{630}^{1cm}
—	—	0,540
Fl (III)	3 700	0,552
Cu	3 200	0,545
Pb	1 000	0,551
Bi	800	0,530
Ga	1 000	0,532
In	400	0,550
Hg	1	0,550

cum se vede din datele arătate în tabelă, metoda se caracterizează printr-o selectivitate ridicată. Interferența Sb, Hg, In, Ga, Bi, Pb se poate elimina prin reducerea lor pînă la metal pe o spirală de cupru; concomitent, Tl(III) se reduce la Tl(I), iar reoxidarea lui se realizează cu perhidrol, în mediu acid de HBr.

7. *Determinarea raportului de combinare.* Pentru stabilirea raportului de combinare între acidocomplexul de taliu și baza organică folosită albastru

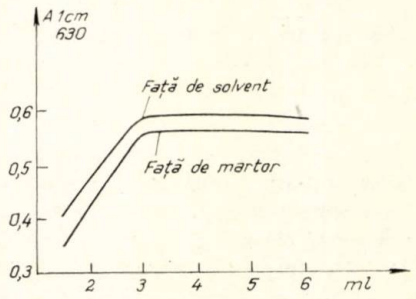


Fig. 3. Influența concentrației reactivului.

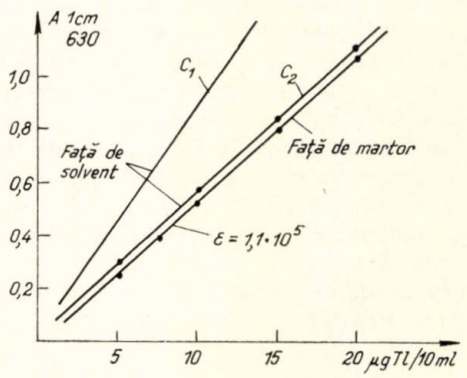


Fig. 4. Graficul de etalonare.

Tabela 2

APROXIMAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE

Nr. crt.	Concentrația molară		$p = \frac{G\ (colorant)}{G\ (Tl)}$	x_{max}	K_i
	Tl III	colorant			
1	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	3,33	0,48	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$
2	$3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	5,00	0,46	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$
3	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	6,66	0,43	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$

Valoarea medie $2{,}87.10^{-4}$

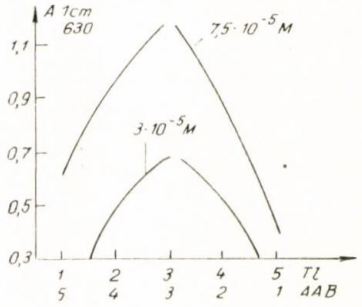


Fig. 5. Raportul de combinare (soluții izomolare).

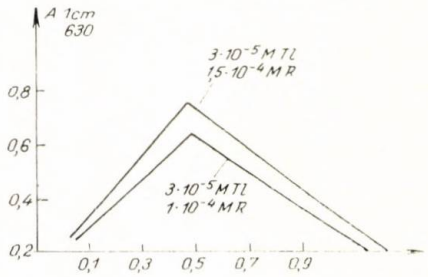


Fig. 6. Valorile lui X pentru constanta K_i (soluții neizomolare).

astrazon B, s-a executat mai întîi determinarea purității acesteia, deoarece este un colorant tipizat de dextrină. S-a folosit metoda precipitării cu o soluție 0,1 N de $K_2Cr_2O_7$ și s-a găsit o puritate a colorantului de 38,56% albastru astrazon B.

Ținînd seama de această puritate, s-au pregătit și s-au făcut determinări pe mai multe perechi de soluții izomolare de colorant și de taliu. În figura 5 s-au reprezentat grafic determinările cu două perechi de soluții izomolare: $3 \cdot 10^{-5}$ M și $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ M. Absorbanța maximă corespunde raportului molar 1/1 al componenților combinației formate, verificîndu-se totodată și pe această cale că puritatea colorantului este cea găsită. Metoda Job s-a fundamentat teoretic și pentru asemenea sisteme bifazice [23]. Astfel, s-a stabilit că un anion $[TlBr_4]^-$ reacționează cu un singur cation (R^+) al colorantului, $R[TlBr_4]$, adică o singură grupare amino funcționează cationic.

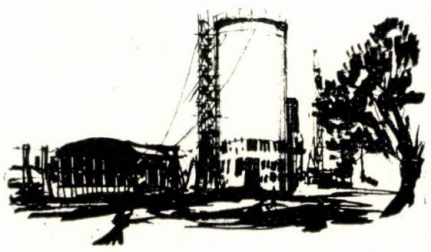
Constanta de instabilitate s-a aproximat ținînd seama de compoziția de 1/1 a complexului, folosind trei perechi de soluții neizomolare. În figura 6 s-a reprezentat variația absorbanței în funcție de concentrațiile a două serii de amestecuri de soluții neizomolare: $3 \cdot 10^{-5}$ M Tl(III) + $1 \cdot 10^{-4}$ M colorant și $3 \cdot 10^{-5}$ M Tl(III) + $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ M colorant, procedîndu-se ca în cazul raportului de combinare. Pe fiecare pereche de curbe se determină compoziția maximă „x" corespunzătoare absorbanței maxime și cunoscînd concentrația celor două soluții neizomolare și raportat stoechiometric m/n se poate calcula constanta de instabilitate a complexului dintre taliu și albastru astrazon B, folosind relația cunoscută.

În tabela 2 se dau datele de calcul și valorile pentru constanta de instabilitate (K_i), obținute prin studierea datelor experimentale asupra celor două serii de soluții neizomolare pentru complexul format, tetrabromtalatul de albastru astrazon B.

Rezultă că albastrul astrazon B, din clasa coloranților bazici trifenilmetanici, are remarcabile calități de reactiv analitic și, prin studiul efectuat a permis o dezvoltare a cercetării în domeniul complecșilor cu Tl(III).

Bibliografie

1. Campbell, E. E., Milligan, F. M. și Lindsey, A. J Am. Ind. Hyg. Assoc. j. **20**, 1959, p. 23; Abstracts, **54**, col. 10669 b, 1960.
2. Pin-Chion-Huang, Hua Hsüch Shih Chieh, **144**, 1959; Chemical Abstracts, **53**, col. 21420 d, 1959.
3. Kovarik, M. și Moücka, M. Anal. Chimica Acta, **16**, 1957, p. 249.
4. Voskresenskaya, N. T. J. Anal. Khim. **11**, 1956, p. 585.
5. Radu, A. Revista de chimie, **6**, 1958, p. 326.
6. Yuen, S. H. Analyst, **83**, 1958, p. 350.
7. Savicev, E. I. și Isknekova, E. I. Zavod. Lab., **28**, 1962, p. 412.
8. Kothny, E. L. Analyst, Lond. **94**, 1969, p. 198.
9. Sandell, E. B. Third Edition, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
10. Șerbănescu, A. Revista de chimie analitică nr.1, 1973.
11. Kusneţov, V. I. și Bolșakova, L. I. J. Anal. Khim. **15**, nr. 5, 1960, p. 523.
12. Golovina, A. P. și Tipsora, V. G. J. Anal. Khim. **4**, 1962, p. 524.
13. Lomonosov, S. A., Rybakova, J. M. A. J. Anal. Khim **9**, 1964, p. 1062.
14. Tarayan, V. M. ș.a. Armyan Khim. Zh. **22**, nr. 11, 1969, p. 992; Analyt. Abstract **19**, 1970, p. 4778.
15. Bashilova, N. I. ș.a. J. Anal. Khim. **24**, nr. 7, 1969, p. 999.
16. Tarayan, V. M. ș. a. Referat Zh. Khim. **19**, G.D. nr. 5 ,Abstr. nr. 5, G, 1970, p. 165.
17. Tarayan, V. M. ș.a. Zav. lab. **35**, nr. 12, 1969, p. 1 435.
18. Lomonosov, S. A. J. Anal. Khim, **22**, 1967, p. 1 125.
19. Pilipenco, A. T., Savronskii, L. I. și Nguen Mong Sin., J. Anal. Khim, **24**, 1969, p. 460.
20. Lomonosov, S. A., Zvezdin, M. K. și Inișev, V. D. J. Anal. khim. **24**, 1969, p. 1 115.
21. Zolotov, Iu, A. J. Anal. Khim, **19**, 1964, p. 1171.
22. Fogg, A. G., Burgess, C. și Burns, D. T. Analyst, **95**, 1970, p. 1 012.
23. Irving, H. și Pierce, T. B. J. Chem. Soc., 1969, p. 2 565.

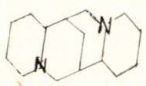


Constanţa Rizescu, Alla Leahu şi Florisanda Tiutiu

Contribuţii la procedeul de purificare a sulfatului de sparteină şi studiul analitic conform metodelor cuprinse în normele internaţionale de calitate

Sparteina este un alcaloid cu nucleu norlupinanic, dotat cu interesante proprietăţi farmacodinamice, care a fost izolat din plantele *Sarothamnus Scoparius* şi *Lupinus luteus.*

Constituţia acestui alcaloid a făcut obiectul unei serii de lucrări importante, care au dus la definitivarea formulei structurale a sparteinei. Formula brută a sparteinei ($C_{15}H_{26}N_2$) a fost dată de S t e n h o u s e (1851), iar cea structurală de M o u r e a u şi V a l e u r între anii 1905 şi 1912 şi definitivată de lucrările lui C l e m o şi R a p e r (1933):



Sparteina este un ulei colorat, alcalin, p.f. = = 188°C/18 mm, 325°C/154 mm (în atmosferă de hidrogen), greu solubil în apă, uşor solubil în alcool, cloroform şi eter/$\alpha/_D$ = —16,42° (în soluţie alcoolică). Cu acizii formează săruri frumos cristalizate. Astfel, sulfatul de sparteină poate fi obţinut în cristale anhidre sau în cristale hidratate cu 3,5 sau 8 molecule de apă.

Sulfatul de sparteină oficinal este hidratat cu 5 molecule de apă; $C_{15}H_{26}N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$. Este un produs cristalin, incolor, fără miros, p.t. = 145°C (anhidru), foarte solubil în apă, dînd o soluţie cu reacţie acidă. Este solubil în alcool şi insolubil în eter şi cloroform. Sulfatul de sparteină este levogir; $[\alpha]_D$ = —22° (în soluţie apoasă).

Sparteina exercită o acţiune curarizantă asupra terminaţiilor nervoase motrice şi paralizantă asupra sistemului nervos central. Asupra măduvei, sparteina provoacă rahianestezie calitativ comparabilă cu cea produsă de cocaină. Sparteina determină un efect paralizant asupra ganglionilor vagului şi simpaticului. Ea are o acţiune uşor hipoglicemiantă. Sparteina este un tonic cardiac cu o acţiune specifică, izolînd inima de toate cauzele de perturbare extrinsecă, graţie acţiunii sale cardiace şi extracardiace. Este medicamentul slăbiciunilor subite ale inimii, al colapsului cardiac cauzat de un şoc traumatic, infecţios sau anafilactic. Exercită o acţiune inotrop pozitivă şi cronotrop, dromotrop şi batmotrop negativă. Măreşte uşor amplitudinea contracţiilor cardiace şi regularizează ritmul. Sparteina suprimă fibrilaţia auriculară de origine toxică. Este folosită, de asemenea, în anestezia generală datorită efectelor sale inhibitoare asupra vagului şi asupra hiperadrenalinemiei. În acest caz se poate asocia cu morfină şi scopolamină, sub formă de soluţii injectabile şi se administrează puţin înainte de începerea anesteziei. Sparteina este puţin toxică. În doze puternice aduce moartea prin paralizia centrului respirator şi a muşchilor respiratori sau prin fibrilaţia inimii.

Colectivul serviciului de cercetări al Fabricii de medicamente „Biofarm" a industrializat tehnologia de obţinere a sulfatului de sparteină din planta *Sarothamnus scoparius* indigenă, după procedeul dr. farm. Cucu şi dr. farm. Tarpo. Asupra sulfatului de sparteină rezultat prin prelucrarea materiei prime vegetale s-au efectuat purificări, pentru a se atinge parametrii de calitate prevăzuţi de normele internaţionale. Tabela 1 cuprinde parametrii prevăzuţi de FR.-VIII, Ph. Helvetica V, Codex Française ed. VIII, D.A.B.-VII:

Farmacopeea română ed. VIII, Ph. Helvetica V, Codex Française VIII şi DAB. VII prevăd ca produsul să fie o pulbere cristalină albă sau cristale incolore. D.A.B-VII prevede în plus faptul ca soluţia de sparteină sulfurică în apă să fie limpede şi incoloră, acesta fiind indiciul care demonstrează că substanţa nu are impurităţi solubile ce ar putea schimba culoarea soluţiei.

Singura farmacopee care prevede determinarea punctului de topire este FR-VIII, prin metoda topirii în capilar, în vas cu acid sulfuric, la o temperatură de circa 150°C. Fixarea domeniului punctului de topire în jur de 150°C are în vedere compoziţia complexă a sulfatului de sparteină.

În afară de D.A.B. VII, care prevede pentru solubilitatea în apă şi alcool termenul „uşor solubil", iar pentru eter şi cloroform, „practic insolubil", celelalte farmacopei dau şi valoarea acestor solubilităţi.

FR-VIII, Ph. Helvetica, Codex Française VIII, D.A.B. VII, prevăd valoarea medie a lui $[\alpha]_D^{20}$ în jur de —22°, determinat prin metoda polarimetrică în soluţie apoasă cu concentraţie de 5% (Codex Française VIII prevede C = 2% în apă).

Avînd în vedere că sparteina sulfurică se întrebuinţează de obicei sub formă de soluţie injectabilă, FR-VIII Ph. Helvetica V şi D.A.B. VII prevăd ca următoarele impurităţi ca; cloruri, amoniu, anilină, substanţe organice străine, să lipsească. Codex Française VIII nu prevede depistarea acestor impurităţi. Reacţiile de identificare a impurităţilor amintite sînt cele clasice.

Pe cînd FR-VIII şi Ph. Helvetica V prevăd determinarea reziduului la calcinare, pe care sparteina sulfurică trebuie să-l dea imponderabil, Codex Française VIII şi DAB VII prevăd determinarea cenuşii sulfat cu o valoare de maximum 0,1%.

Tabela 1

Prevederi	FR. VIII	Helvetica V	Codex Française ed. VIII	DAB-VII
aspect	cristale incolore pulbere crist. albă	cristale incolore pulbere crist. albă	cristale incolore	cristale incolore; pulbere crist. albă
Punct de topire	în jur de 150°C	—	—	—
Solubilitate în:				
apă	2 p	2 p	1,1 p	uşor solubil
alcool	4 p	5 p	2,5 p	uşor solubil
eter	practic insolubil	insolubil	practic insolubil	practic insolubil
cloroform	practic insolubil	insolubil	practic insolubil	practic insolubil
Putere rotatorie specifică $[\alpha]_D$ 20°C	—21,5—22,5 (C = 5% apă)	—21,5 pînă —22,5°C (C = 5% apă)	în jur de —22°C ±2% (C = 2% apă)	—21,5 pînă —22,5°C (C = 5% apă)
Cloruri %gr.	max. 0,01	absent	—	absent
Amoniu	absent	absent	—	absent
Anilină	absent	absent	—	absent
Subst. org. străine	absent	absent	—	lim. etalon
Pierdere prin uscare	80° în vid max. 22%	—	105° max. 22%	la 105° 20—21,5%
Reziduu de calcinare	imponderabil	imponderabil	—	—
Conţinut, %gr.	min. 98,5	min. 99,3	min. 98	99—101,5
Stricnină yohimbină	—	absent	—	—
Alţi alcaloizi	—	absent	—	—
Morfină, brucină	—	absent	—	—
Compoziţie analitică	—	—	—	—
Sparteină bază, %gr.	—	—	55,47	—
Acid sulfuric, %gr.	—	—	23,21	—
Apă, %gr.	—	—	21,32	—
Impurităţi insolubile	—	—	—	soluţie limpede
Culoarea soluţiei	—	—	—	incoloră
Impurităţi alcaline sau acide	—	—	—	conform determinării

Dintre cele 4 farmacopei consultate, singură Ph. Helvetica V prevede ca sparteină sulfurică să nu fie impurificată cu stricnină, yohimbină, morfină, brucină şi alţi alcaloizi. Singura farmacopee care prevede compoziţia analitică a sparteinei sulfurice este Codex Française VIII, şi anume:

sparteină bază: 55,47%
acid sulfuric: 23,21%
apă: 21,32%

FR. VIII prevede uscarea substanţei la 80°C în vid, pe cînd Codex Française VIII şi DAB VII adoptă metoda uscării la etuvă la 105°C.

Relativ la conţinutul în apă, FR-VIII şi Codex Française prevăd o pierdere prin uscare de maximum 22%, iar DAB VII între 20 şi 21,5%.

D.A.B. VII este singura farmacopee care prevede limite-etalon pentru impurităţi alcaline sau acide.

La capitolul „determinări cantitative", farmacopeele adoptă diferite metode, şi anume: D.A.B. VII, prevede o metodă de titrare în mediu neapos. Substanţa dizolvată în anhidridă acetică se tratează în condiţii anhidre cu acid percloric 0,1 şi în prezenţa indicatorului verde malahit I.

Codex Française VIII prevede metoda titrării alcalimetrice cu hidroxid de sodiu 0,1 N a excesului de acid sulfuric 0,1 N introdus în probă (în prezenţa fenolftaleinei).

Fr-VIII şi Helvetica V prevăd metoda de dozare directă a acidităţii cu hidroxid de sodiu 0,1 n, cu deosebirea că în prima metodă substanţa se dizolvă în alcool neutralizat, iar în a doua metodă se fixează limite ale cantităţii de hidroxid de sodiu 0,1 n, care se adaugă unei soluţii apoase precis măsurate ce conţine 5% sparteină sulfurică.

Compararea acestor metode ne-a condus la concluzia că toate au la bază principiul titrării acidității imprimate de ionul sulfat (în mediul apos sau neapos).

Partea experimentală

Studiul analitic întreprins a avut drept scop stabilirea celor mai bune condiții de lucru pentru purificarea cristalelor de sulfat de sparteină, astfel încît să fie atinși toți parametrii de calitate prevăzuți atît în farmacopeele străine, cît și în FR-VIII.

S-au aplicat pe rînd metodele deja cunoscute din literatura de specialitate. Una dintre metodele aplicate a fost următoarea: cristalele de sulfat de sparteină se dizolvă în 4 vol. apă, se tratează cu cărbune Merck (în varianta I) sau Norit (în varianta a II-a), în proporție de 10% față de cantitatea de cristale luată în lucru, și se agită 1/2 h la rece și 1/2 h pe baia de apă la reflux; suspensia de cărbune se filtrează prin filtrul G4 și soluția limpede se precipită în acetonă. Rezultă cristale avînd o ușoară tentă gălbuie sau gri, care dau soluții opalescente în apă și alcool și reziduu la calcinare peste limitele impuse de FR-VIII.

Întrucît cristalele obținute prin metoda expusă nu se încadrează la toți parametrii în prevederile FR-VIII, s-a încercat o altă purificare a sărurilor de alcaloizi cunoscută din literatura de specialitate: cristalele de sulfat de sparteină se dizolvă în 4 vol. apă și se alcalinizează cu amoniac 25% pînă la pH = 8,5 (prima variantă) sau pînă la pH = 12 (varianta a II-a), pentru eliberarea bazei din sarea sulfurică. Apoi, amestecul alcalinizat se extrage cu benzen la pîlnia de separare, pînă cînd extractul benzenic nu mai dă reacția Bertrand (reactivul Bertrand este o soluție apoasă 5% de acid silicowolframic). Extractul benzenic se anhidrizează cu sulfat de sodiu sicc și se concentrează pînă la obținerea bazei, care se transformă în sulfat după procedeul cunoscut.

S-au obținut cristale albe care dădeau soluții apoase și alcoolice opalescente și un reziduu la calcinare ponderabil, ceea ce tot nu corespunde prevederilor FR. VIII.

Pentru a îndepărta impuritățile insolubile în alcool și apă, cît și pentru a corecta parametrul „reziduu la calcinare", s-a aplicat o metodă elaborată de colectivul serviciului de cercetări, care se efectuează astfel: cristalele de sulfat de sparteină se dizolvă în 4 vol. alcool etilic 96° și soluția opalescentă obținută se filtrează prin G.4. Filtratul limpede se concentrează la vid pentru eliminarea alcoolului, cînd se obțin cristale de sulfat de sparteină. Cristalele obținute se recristalizează prin dizolvare în 2—4 vol. apă și precipitare în acetonă.

Prin această metodă se obțin cristale albe, care corespund la toți parametrii prevăzuți de FR. VIII.

Tabela 2 cuprinde rezultatele analizei efectuate asupra cristalelor de sparteină obținute prin metodele cunoscute din literatura de specialitate. Asupra cristalelor de sulfat de sparteină rezultate în urma purificării elaborate de colectivul serviciului de cercetare, s-au aplicat metodele de dozare prevăzute de FR-VIII, Helvetica V, Codex Française ed. VIII, DAB-VII, al căror principiu a fost deja expus.

Tabela 3 cuprinde rezultatele dozărilor executate în paralel pe 9 probe de substanță purificată prin ultima metodă, care aparține laboratorului de cercetări.

Din analiza datelor cuprinse în tabela 3 rezultă că, prin cele patru metode de dozare aplicate, s-au obținut rezultate apropiate. Diferențele dintre rezultate, calculate pentru probele la care s-au obținut

Tabela 2

Parametru de calitate	Prevederile FR-VIII	Rezultatul analizei probei		
		1	2	3
Aspectul	cristale incolore pulbere crist. albă	pulbere crist. alb. gălbui	pulbere crist. alb. gălb.	pulbere crist. alb gălb.
Solubilitate în: apă alcool eter și cloroform	 2 p 4 p practic insolubil	 2 p. (opal.) 4 p cu opalescență practic insolubil	 1,8 (opal.) 3 cu opalescență practic insolubil	 2 (opal.) 3 cu opalescență practic insolubil
Putere rotatorie specifică $/\alpha/_D^{20°}$	—21,5 pînă —22,5° (C = 5% în apă)	—22°	—21,5	—22,1
Cloruri, %gr.	max. 0,01	absent	absent	absent
Amoniu	absent	absent	absent	absent
Anilină	absent	absent	absent	absent
Subst. org. străine	absent	absent	absent	absent
Pierdere prin uscare	max. 22%	17%	19,5	22,4
Reziduu la calcinare	imponderabil	0,03 %gr.	0,02 %gr.	imponderabil
Conținut, %gr.	min. 98,5	107	105	105

Tabela 3

Nr. probei	METODE APLICATE – REZULTATE, %			
	FR VIII	Helvetica V	Codex Française VIII	D.A.B. VII
1	101,10	101,00	101,05	101,35
2	100,90	101,00	100,93	101,20
3	100,50	100,30	100,50	100,50
4	100,70	100,60	100,40	100,50
5	99,91	99,90	99,85	99,93
6	99,10	99,12	99,11	99,13
7	102,10	101,95	101,97	102,07
8	101,75	101,75	101,75	101,75
9	99,30	99,31	99,28	99,35

cele mai mari şi cele mai mici rezultate (respectiv 7 şi 6), sînt următoarele:

– Diferenţa între metoda FR. VIII şi metoda Ph. Helvetica V este de 0,02—0,14%.

– Diferenţa dintre metoda FR. VIII şi cea din Codex Française VIII este de 0,01—0,12%.

– Diferenţa dintre metoda FR-VIII şi cea din DAB VII este de 0,02—0,03%.

Concluzii

1. S-a elaborat o metodă originală de purificare a cristalelor de sulfat de sparteină.

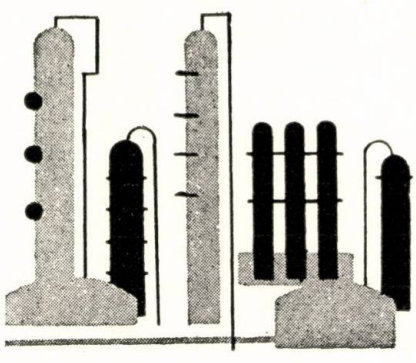
2. S-a efectuat un studiu analitic comparativ, prin metodele prevăzute de FR-VII, Ph. Helvetica V, Codex Française VIII, DAB VII, ale cărui rezultate atestă că substanţa purificată după procedeul original se încadrează la toţi parametrii în normele de calitate de circulaţie internaţională.

3. Obţinerea unei sparteine sulfurice de bună calitate reprezintă o formă de valorificare superioară a florei ţării noastre.

4. Substanţa repurificată poate fi folosită la fabricarea formei farmaceutice celei mai exigente: soluţia injectabilă.

Bibliografie

1. * * * Boit, H. G. Fortschritte der Alkaloidchemie 1950, p. 92–96.
2. * * * B.A.B. VII, 3, 1967, p. 558.
3. * * * FR–VIII, 1965, p. 655.
4. * * * Farmacopeea Helvetica V, 1953, p. 961.
5. * * * Codex Française VIII, 1965, p. 110.
6. Goina, T., Ciulei, I., Constantinescu, E., Racz, G., Petcu, P. şi Grigorescu, E., Farmacognozie, 1967, p. 375.
7. Hazard, R. Précis de thérapeutique et de pharmacologie – Paris, 1950, p. 972.
8. Hauschild, F. Pharmacologie, und Grundlagen der Toxicologie, 1958, p. 623.
9. Lebeau, P. şi Janot, M. M. Pharmacie chimique, Paris, 4, 1955–1956, p. 2 841.
10. Manscke, R. H. F. şi Holmes, H. L. The Alcaloids, III, ed. 1953, p. 129.
11. Niculescu, G., Manolescu, E. şi Cristea, E. Farmacodinamie, 1965, p. 195.
12. Racz, G., Laza, A. şi Coiciu, E. Plante medicinale şi aromatice 1970, p. 139.
13. Stanek, J. Alkaloidy, 1957, p. 356.
14. Tefas, D. şi Stan, T. Alcaloizii, 1962, p. 121–136.



PROGRESE IN CHIMIE

* * *

1. Firme din S.U.A. comercializează licența sovietică pentru procedeul PAR.

2. Procedee ieftine pentru gazeificarea cărbunelui, recuperarea clorului din HCL rezidual și îmbunătățirea fabricării sodei Solvay.

3. Se impune noul procedeu de fabricare a acetatului de vinil din etilenă.

4. Oceanul — o sursă accesibilă de minereuri.

5. Acid sulfuric de puritate mare din soluții reziduale amoniacale.

6. Negru de fum.

7. Grafit pentru reactoarele de temperatură înaltă (HTR)

8. Scurte știri

1. *Pe baza unui acord cu agenția de licențe a Uniunii Sovietice, V/O Licensintorg, Patent Management, Inc. a obținut drepturile asupra unui brevet sovietic cu privire la un procedeu de retopire în arc de plasmă (PAR), prin care se produc așa numitele metale și aliaje metalice de „superperformanță". Autorul brevetului, un institut din Kiev va acorda tot sprijinul deținătorului american al licenței.*

Procedeul prezintă o serie de avantaje din punct de vedere economic față de alte procedee. Prin acest procedeu se pot obține oțeluri, oțeluri aliate, titan și alte metale speciale de excepțională calitate; de asemenea se pot obține oțeluri tratate cu azot, care au aceleași proprietăți ca oțelurile inoxidabile americane.

2. *În cadrul consfătuirii anuale a Institutului American al Inginerilor Chimiști ținută la New York în decembrie 1972, au reținut atenția următoarele tehnologii noi:*

— producerea gazelor naturale pe cale sintetică;

— recuperarea clorului din acidul clorhidric rezidual;

— îmbunătățirea economicității fabricării sodei după metoda Solvay.

Inginerii de la firma M.W. Kellogg au pus la punct o variantă a procesului de gazeificare a cărbunilor, cu săruri topite care permite producerea gazelor sintetice la un preț de cost foarte scăzut și anume 1 dolar/252 000 kcal. Utilizarea unui singur reactor rezolvă problema manipulării și circulării sărurilor topite cu toate inconvenientele ce decurg din aceasta. De asemenea a fost rezolvată problema coroziunii prin utilizarea unui reactor placat cu Monofrax A, alumină topită, de înaltă puritate produsă de Carborundum.

Pentru o instalație care să producă cca. 62,5 bilioane Kcal/zi sub formă de gaze cu o putere calorică de cca. 8250 kcal/m³, investițiile se ridică la cca. 165 mil. dolari fiind cu cca. o treime mai mici decît în cazul procedeului Lurgi.

Aceeași firmă a pus la punct o metodă de recuperare a clorului din acid clorhidric, cunoscută sub denumirea de procedeul Kel-Chlor, o versiune îmbunătățită a vechiului procedeu Deacon. O instalație de 600 t/zi aparținînd Societății Du Pont este deja gata la Corpus Christi — Texas și poate produce clor la aproximativ același preț ca și una mare. Atunci cînd se lucrează cu acid clorhidric gazos, prețul de cost al clorului ajunge la 12—20 dolari/t în instalații de 500—900 t/zi. Datorită cantităților din ce în ce mai mari de acid clorhidric rezidual apos, în continuare firma Kellogg a dezvoltat pe baza acestui procedeu o nouă schemă tehnologică, ce utilizează ca materie primă în întregime HCl apos și care este economic și pentru capacități mai mici de 100 t/zi.

Cercetătorii de la Universitatea Berkeley din California au studiat și adus modificări procedeului Solvay, în scopul rezolvării unor probleme legate de această fabricație în special al reducerii sau chiar eliminării poluării cu clorură de calciu, produs secundar. În acest sens au modificat secția de recuperare a amoniacului, înlocuind varul cu magnezie activă ceea ce conduce la o soluție concentrată de clorură de magneziu. Clorura de magneziu se prelucrează apoi într-o secție anexă, unde se recuperează magnezia care se recirculă și acidul clorhidric.

Fezabilitatea procedeului a fost stabilită la scară industrială, iar economicitatea lui justifică pe deplin continuarea lucrărilor de cercetare.

3. *Noile procedee de obținere a acetatului de vinil monomer din etilenă garantează productivități mai mari și o viață mai lungă a catalizatorului.*

Doar trei ani după debutul său comercial, procedeul cu etilenă în fază de vapori a devenit tehnologia dominantă în producția acetatului de vinil monomer. Firma USI care posedă cea mai mare fabrică din lume care lucrează conform acestui procedeu, cu o capacitate de 135.000 t/an (La Porte, Tex.) și care a intrat parțial în funcțiune în mai 1970, enumără următoarele avantaje ale procedeului:

— Durata de viață a catalizatorului inițial apreciată ca fiind de 12 luni, a depășit deja 30 luni și s-ar putea să fie chiar mai lungă de trei ani.

— Costul întreținerii instalației este doar jumătate din cît s-a prevăzut inițial.

— Coroziunea, una din problemele neprevăzute, a fost practic eliminată.

— Randamentele au fost mărite considerabil față de cele inițiale, acum obținîndu-se 91% acetat de vinil, 8% bioxid de carbon și 1% alte impurități.

— Instalația a funcționat timp de 2 ani și jumătate la o capacitate mai mare decît cea prevăzută inițial. De fapt USI pretinde că în momentul de față instalația funcționează la 110% din capacitatea proiectată. S-a eliminat una din piedicile procedeului și anume în cadrul treptei de îndepărtare a bioxidului de carbon; astfel se va ajunge la o producție de 170.000 t/an.

— Se susține că pînă acum instalația a funcționat excelent; nu s-a obținut nici măcar un kg de produs, care să nu fie de calitate.

Din aceste motive USI a lansat o campanie de mare amploare în vederea comercializării licenței acestui procedeu. Primul ei concurent în acest sens este firma Bayer, care oferă o versiune proprie a procedeului în fază de vapori. Disputele legale asupra drepturilor asupra licenței au fost clarificate la începutul acestui an printr-un acord, în urma căruia USI a obținut plata în numerar a unei sume foarte importante. Deținători ai brevetului USI în Japonia sînt firmele Denki Kagaku Kogyo K.K. cu o fabrică cu o capacitate de 81.000 t/an și Kyowa Yuka, cu o instalație care va fi pusă în funcțiune la începutul anului 1973.

Bayer, care a solicitat brevetarea în 1962 a lansat prima unitate productivă în 1968. Capacitatea totală a fabricilor, care lucrează conform procedeului Bayer este de 160.000 t/an; fabricile, care în momentul de față sînt în construcție vor avea o capacitate totală de 113.000 t/an.

În SUA, fabricile vechi, neeconomice de acetat de vinil bazate pe acetilenă încep să fie depășite.

Se susține, că cheia succesului metodei USI este un sistem de reacție, în care amestecul de alimentare (etilenă, acid acetic și oxigen) trece printr-un reactor tubular cu pat fix de catalizator. Nu se precizează despre ce catalizator este vorba, se menționează doar că este un metal nobil pe un suport special.

Bayer, de asemenea lucrează cu un catalizator de metal prețios. A încercat pînă acum cîțiva catalizatori modificați. Nici aceasta nu dă nici un fel de detalii asupra procedeului său, însă susține că rezultatele firmei USI nu ar fi de loc spectaculoase. De asemenea susține că rezultatele sale sînt comparabile cu cele ale USI, depinzînd bineînțeles de particularitățile fabricii și de catalizatorul utilizat.

Pe de altă parte Bayer încearcă să găsească și alte utilizări pentru acest proces; de exemplu a pilotat o instalație de obținere a alcoolului alilic, utilizînd ca materie primă propilena.

USI precizează o serie de detalii ale versiunii sale a procedeului în fază de vapori. De exemplu susține că reactorul lucrează în condiții relativ blînde (între 1 și 7 atm, sub 180°C). Fiecare instalație este echipată cu reactoare duble, fapt care permite purificarea periodică a catalizatorului în cîte un reactor, fără a fi necesar să se întrerupă întregul proces. Cu toate că în cazul procedeului adoptat de USI a intervenit în mod neașteptat coroziunea în faza de îndepărtare a CO_2, această problemă a fost rezolvată prin injectarea unui inhibitor de coroziune. Coroziunea în sistemul de acid acetic este mai redusă decît 0,25 mm/an, ceea ce înseamnă că inconvenientul, care și-a spus verdictul asupra vechiului procedeu ICI în fază lichidă, a fost îndepărtat în cea mai mare măsură.

USI de asemenea a dezvoltat un sistem de control al efluentului reactorului. Se recuperează mai mult de 99% din acetatul de vinil și acidul acetic din efluent, ceea ce

este un rezultat excelent, deoarece deja o recuperare în proporție de 95% este considerată a fi bună.
Acidul acetic și apa care se formează ca produse secundare absorb acetatul de vinil necondensat din reactor. Amestecul crud din absorber este amestecat după aceea cu condensul reactorului și trimis printr-o serie de coloane de distilare pentru a obține acetatul de vinil, produs final.
Avantajul acestui sistem constă în faptul că toate produsele secundare, în afară de CO_2 și o mică cantitate de impurități minore, sînt recirculate. Acetatul de vinil crud este utilizat ca agent de „deshidratare" pentru acidul acetic care nu a reacționat. Pe de altă parte procedeul nu utilizează componenți, care ar necesita o îndepărtare ulterioară din sistem.

4. De-a lungul istoriei omenirii, în permanență recuperarea mineralelor din mări a prezentat un punct de atracție. La început acest interes s-a limitat doar la sărurile obișnuite. Doar de cîteva secole se știe că oceanele sînt de fapt depozitele cele mai mari și variate de minerale, accesibile omului. In ultimul deceniu s-a manifestat foarte mult interes pentru o posibilă recuperare a acestor minerale, recuperare, care să fie și economică. Acest interes se datorează mai ales următorilor trei factori. Resursele de minereuri de pe continente scad cu o viteză alarmantă. Dacă nu crește consumul lor peste nivelul obișnuit, atunci resursele cunoscute de cupru, plumb, staniu și zinc vor fi epuizate la sfîrșitul acestui secol. Fără îndoială acest termen se poate depăși, dacă se vor exploata și zăcămintele foarte sărace. Oceanele conțin cantități imense din aceste minereuri; problema constă doar în găsirea metodelor de recuperare. În apa mărilor s-au identificat 74 elemente din cele care se găsesc în natură. Mărimea acestor rezerve poate fi judecată, știind că oceanele conțin aproximativ $4{,}5 \times 10^9$ tone uraniu (conform unor calcule estimative). Din nefericire acesta se găsește la o concentrație de numai 0,003 părți per milion. În tabela I se redau concentrațiile în apa mărilor a 15 elemente. Dezavantajul mare constă în valorile mici ale concentrației lor, fapt care impiedică o recuperare economică.

Tabela 1

CONCENTRAȚIA MEDIE A UNOR ELEMENTE ÎN APA MĂRII

Element	Concentrație (ppm)
clor	19.000
sodiu	10.500
magneziu	1.350
sulf	885
calciu	400
potasiu	380
brom	65
bor	6,5
litiu	0,17
iod	0,06
zinc	0,01*
cupru	0,003*
staniu	0.003
uraniu	0,003*
plumb	0,0003*

* În cazul acestor elemente apar diferențe considerabile între valorile citate de diferiți autori.

Al doilea motiv, care a determinat interesul brusc pentru recuperarea diferitelor minereuri din apa mării constă în faptul, că s-a acceptat unanim desalinizarea apei mărilor ca o posibilă rezolvare a problemei aprovizionării cu apă. Tehnologiile obișnuite de desalinizare presupun capacități de cel puțin 45 milioane litri apă proaspătă pe zi pentru a fi economice; pentru viitor, cînd se vor construi fabrici bazate pe forțe nucleare, se aproximează capacitățile ca variind între 450 și 3.400 mil. l pe zi. Astfel de fabrici vor produce cantități enorme de saramuri concentrate. Factorul de concentrare va fi probabil în jur de trei. Astfel concentrația fiind mai mare și, pe de altă parte costurile de pompare putînd fi atribuite în întregime fabricii de desalinizare, aceste saramuri apar ca surse mult mai atractive de minereuri decît apa de mare brută. Tabela II redă concentrațiile estimative a unor elemente într-o astfel de saramură, cît și cantitățile ce rezultă anual într-o fabrică cu o capacitate de 225 mil. litri pe zi apă proaspătă.

Tabela 2

COMPOZIȚIA PROBABILĂ A SARAMURILOR REZULTATE ÎNTR-O FABRICĂ DE 225 MIL LITRI APĂ PROASPĂTĂ PE ZI ȘI CANTITĂȚILE POSIBILE DE MINERALE CE REZULTĂ ÎNTR-O FABRICĂ ANEXATĂ DE RECUPERARE A ACESTORA

Element	Concentrație în efluent (ppm)	Forma sub care se pot recupera	Cantitatea anuală sub această form (tone)
clor	57 000		
sodiu	31 500	NaCl	3 200 000
magneziu	4 050	$Mg(OH)_2$	390 000
sulf	2 655		
calciu	1 200		
potasiu	1 140	KCl,	86 500
brom	195	Br_2	7 740
bor	13,8	$Na_2B_4O_7.10\ H_2O$	4 840
litiu	0,51	LiCl	124
iod	0,18	J_2	7,1

Procedee de recuperare

Evaporare — cristalizare

Aceste procedee au cîteva dezavantaje. Relațiile de echilibru sînt complexe și este necesar un control foarte precis, esențial pentru obținerea unor produse adecvate. Pe de altă parte necesită mai multe cicluri de recristalizare în vederea obținerii unor produse de înaltă puritate, fapt care este costisitor. Un alt dezavantaj constă în faptul că astfel de soluții sînt foarte corosive. Evaporatoarele, de asemenea implică multe dificultăți practice.

Tratarea chimică

Deoarece s-a impus necesitatea unei precizii mai mari decît cea care se poate realiza prin metode de evaporare — cristalizare, se iau în considerare în ultimul timp în mai mare măsură metode chimice, care au ca scop reacția cu unul din componenții sistemului. S-au propus o serie de astfel de procedee; metodele uzuale de recuperare a magneziului și bromului din apa de mare fac parte din această categorie.
Se pretinde că în momentul de față 90% din cererea mondială de magneziu este acoperită din apa de mare, 65% provenind din 2 fabrici, cea a firmei Dow în Texas și Hydro-Elektrisk în Norvegia. Producția lor se bazează pe precipitarea hidroxidului de magneziu prin adăugare de oxid sau hidroxid de calciu. Proveniența oxidului sau hidroxidului de calciu joacă un rol important în ceea ce privește puritatea produsului. Hidroxidul de magneziu se separă, se spală și se tratează cu acid în vederea obținerii sării dorite sau se calcinează pentru a obține oxidul de magneziu, mai ales pentru materiale refractare. În vederea obținerii magneziului metalic, hidroxidul se trece în clorură, care se usucă și apoi se supune electrolizei.
Procedeul firmei Dow de recuperare a bromului din apa de mare constă în tratarea apei de mare acidulate cu clor, urmată de spălarea bromului elementar rezultat într-un contracurent de aer și/sau abur. Bromul se recuperează din acest curent prin reacția cu bioxid de sulf și absorbția într-un curent de apă, cînd se obține o soluție de brom în acid bromhidric. Bromul pur se obține ulterior prin tratare cu clor. S-au propus o serie de variante ale acestui procedeu. Una din cele mai interesante folosește extracția bromului cu tetrabrom-etan, fază care urmează după tratarea inițială cu clor. Produsul se aduce în contact cu acetilenă în vederea obținerii unor noi cantități de tetrabrom-etan. De fapt tot bromul produs este folosit pentru obținerea tetraetilplumbului, un aditiv antidetonant pentru benzine.
Una din metodele cele mai promițătoare pentru recuperarea potasiului este precipitare cu dipicrilamină într-o formă adecvată. Agentul de chelatizare poate fi regenerat simultan cu producția de potasiu prin tratarea cu un acid mineral. Cele două faze pot fi reprezentate astfel:

$$HDPA + K^+ \rightleftarrows KDPA + H^+$$
$$KDPA + HNO_3 \rightleftarrows HDPA + KNO_3$$

Azotatul de potasiu este un produs valoros, mai ales fiindcă constituie un îngrășămînt foarte căutat. Din această cauză s-a construit în 1953 în Olanda o instalație pilot cu o capacitate de 300 m^3/h apă de mare. Contrar așteptărilor, acest proiect a fost părăsit în 1955, după ce s-au cheltuit aprox. 2 mil. dolari, odată din cauza neeconomicității lui și pe de altă parte din cauza toxicității dipicrilaminei.
Se pare că recuperarea sărurilor de litiu din apa de mare n-a fost încă abordată și din punct de vedere comercial.
Extracția cu solvenți
Această tehnică de lucru se cercetează în momentul de față în vederea recuperării borului din saramuri provenite din lacuri, utilizînd ca solvent 1,8 — sau 2,3 — naftalindiol. Acest procedeu nu poate fi aplicat apei de mare, deoarece necesită un pH ridicat, fapt care ar duce la coprecipitarea magneziului odată cu precipitarea borului. S-a brevetat însă un nou procedeu de recuperare a borului din saramuri care conțin magneziu și/sau calciu, procedeu care utilizează dioli β-alifatici. Alcoolul iso-amilic s-a dovedit a fi un solvent foarte bun pentru borul conținut în soluții neutre

sau slab acide, care conţin şi magneziu şi calciu. Deocamdată însă toate aceste procedee de recuperare nu sînt economice. S-au brevetat cîteva procedee de recuperare a litiului prin extracţie cu solvenţi : ca solvenţi potriviţi se indică alcooli primari C_3—C_5 şi cetone alifatice cu C_5—C_8.

Concluzii

Oceanele lumii constituie depozite vaste de minerale. În era explorării spaţiului cosmic nimeni nu se îndoieşte de faptul că se vor găsi tehnologii adecvate de recuperare a acestor minerale. Însă, din cauza diluţiei foarte mari, probabil o serie din aceste minerale nu se vor putea recupera la preţuri avantajoase, comparabile cu cele uzuale. Se pare că o recuperare economică din saramurile concentrate ale fabricilor de desalinizare va fi posibilă doar pentru sărurile de potasiu, sodiu şi magneziu cît şi pentru bor şi brom. Marea va deveni o sursă economică pentru alte minerale, doar atunci cînd costurile de exploatare ale minereurilor de pe continente vor creşte faţă de cele de acum. Din aceste motive, cu toate că oceanele conţin cantităţi imense de minerale depozitele de minereuri de pe continente trebuie exploatate cu multă chibzuinţă, deoarece recuperarea celor mai multe minerale din apa de mare este foarte costisitoare.

5. În Republica Federală Germania Societatea Chemiebau Zieren a pus la punct un procedeu de regenerare a acidului sulfuric din soluţiile reziduale impurificate cu compuşi de amoniu şi substanţe organice. În momentul de faţă sînt în funcţiune cinci fabrici care recuperează acidul sulfuric rezidual, ultimele două au fost gata la sfîrşitul anului 1972 şi anume una de 675 t/zi în Franţa la St. Avold şi cealaltă de 420 t/zi la Otake-Japonia.

Limitarea consumului de sulfat de amoniu ca îngrăşămînt, concomitent cu obţinerea în cantitate din ce în ce mai mare ca subprodus în diverse sinteze organice, a pus problema recuperării şi reutilizării separate a ambilor componenţi : azotul şi sulful.

Sulfatul de amoniu subprodus poate proveni de la două surse şi în funcţie de aceasta şi modul diferit de recuperare şi anume :

— soluţii de la absorbţia gazelor reziduale cu SO_2 în apă amoniacală;

— soluţii acide rezultate la sinteza diverselor produse organice ca de exemplu : caprolactamă, acrilo-nitril, esteri acrilici şi metacrilici, etc.

În primul caz soluţia reziduală nu este prea puternic acidă şi conţine pe lîngă sulfat de amoniu, cantităţi considerabile de sulfit-bisulfit de amoniu precum şi tiosulfat de amoniu.

Soluţiile de la sintezele organice sînt puternic acide şi constau în principal din acid sulfuric, sulfat şi bisulfat de amoniu precum şi materiale organice.

Prelucrarea acestora din urmă diferă de cele rezultate la spălarea gazelor, datorită conţinutului lor de substanţe organice care nu permite piroliza la „temperaturi joase" (400—500°C).

Procedeul Chemiebau constă în tratarea la temperatură ridicată, a soluţiilor reziduale acide ce conţin săruri de amoniu în vederea recuperării acidului sulfuric cu conţinut minim de oxizi de azot.

Cheia procesului o constituie posibilitatea de a controla condiţiile de oxidare în cuptorul de piroliză, astfel încît mai mult de 98% din amoniac să fie convertit în azot. Acest lucru se complică atunci cînd se are în vedere ca la ieşire gazele, care părăsesc cuptorul, să conţină 3—9% oxigen în volume. În mod practic arderea se realizează în două cuptoare separate. În primul apare disocierea care conduce la gaze cu 4,5—5,5% oxigen. Acestea sînt arse complet în cel de-al doilea cuptor unde se introduce aer astfel că final se ajunge la un conţinut de oxigen de 3—9%, în mod normal 5—6%.

Procesul constă din următoarele faze mai importante :

Faza 1. Sulful topit este pompat în cuptorul de descompunere unde este injectată soluţia reziduală în amestec cu aer. Gazele umede rezultate conţin 8% SO_2 în volume şi părăsesc cea de-a doua cameră de combustie la 850°C. Acestea sînt apoi răcite într-un schimbător de căldură la 550°C, preîncălzind aerul de combustie sau la cazane recuperatoare de căldură.

În continuare gazele sînt răcite în turnuri umplute cu material ceramic, unde la contactul cu acidul sulfuric foarte diluat, se răcesc de la 550°C la cca. 38°C.

Faza 2. Gazele de combustie răcite sînt apoi trecute prin două precipitatoare electrostatice şi de aici în turnul de uscare unde în contact cu acidul sulfuric concentrat îşi reduc umiditatea la mai puţin de 100 mg/m³.

Faza 3. Gazele uscate sînt amestecate cu aer astfel ca să se ajungă la o concentraţie de 8% SO_2 în volume, de unde sînt prelucrate în continuare la fabricarea acidului sulfuric după metoda clasică.

Acest procedeu se aplică de exemplu pentru tratarea unei soluţii acide reziduale rezultată la fabricarea metacrilatului de metil din acetonă şi acid cianhidric, de următoarea compoziţie aproximativă :

Apa — 27%, acid sulfuric — 19%, bisulfat de amoniu — 37%, amoniu aceton-disulfonat — 12%, alte organice — 5%.

Randamentul de fabricaţie ajunge la 97,4% faţă de sulful introdus şi depinde în principal de temperatură şi excesul de oxigen din cuptorul de piroliză.

Acidul sulfuric produs finit conţine oxizi de azot echivalent cu mai puţin de 50 mg N per kg.

6. Prima caracteristică distinctivă a diverselor tipuri de negru de fum o constituie metoda de fabricare. Trei dintre acestea sînt mai importante şi anume :

— procedeul de contact, ce conduce la obţinerea unui produs special, utilizat în industria de cerneluri şi vopsele;

— procedeul cu cuptor, ce constă în arderea incompletă în sistem continuu, la temperaturi ridicate, a hidrocarburilor bogate în carbon. Acesta conduce la obţinerea unor particule de cărbune foarte pure;

— procedeul termic, o variantă discontinuă a procedeului cu cuptor. Negrul de fum astfel obţinut nu reprezintă decît o cantitate mică din totalul obţinut.

Orice sort de negru de fum este caracterizat de patru proprietăţi esenţiale şi anume :

— dimensiunea particulelor;

— structura;

— suprafaţa specifică;

— condiţia de suprafaţă.

Cea mai importantă dintre acestea, este dimensiunea particulelor, ea fiind în istoria negrului de fum un criteriu de diferenţiere a diverselor tipuri.

Teoretic aceste patru caracteristici permit realizarea unui număr infinit de combinaţii şi în consecinţă de sorturi de negru de fum. În mod curent se folosesc cca. şapte sorturi diferite între ele prin dimensiunea particulelor; caracteristicile acestora se prezintă în tabela ce urmează.

Industria de cauciuc foloseşte mai mult de 95% din producţia mondială de negru de fum; restul este consumat de o varietate mare de industrii, cele mai importante fiind : pigmenţii, cernelurile, vopselele, unele materiale plastice şi tipuri de hîrtie.

În ceea ce priveşte industria de cauciuc, cca. trei sferturi din tonajul utilizat merge la fabricarea pneurilor. Sorturile cu dimensiuni mici ale particulelor (SAF, ISAF, HAF) se folosesc pentru benzile transportoare, iar cele cu dimensiuni mai mari (GPF, SRF) pentru carcase, tuburi, curele, cabluri.

7. La producerea energiei nucleare, grafitul purificat este aproape tot atît de important ca şi uraniul, el fiind unul din moderatorii cei mai folosiţi.

Dar grafitul are în egală măsură locul său ca material de structură, în cazul reactoarelor care folosesc apa grea ca moderator, precum şi ca material constitutiv al elementului combustibil însuşi, de exemplu pentru reactoare E.D.F. sau reactoare de temperatură înaltă (HTR). Acestea din urmă funcţionează la peste 750°C, utilizînd drept combustibil uraniu îmbogăţit (5—9%) iar ca agent de răcire heliu.

Combustibilul sau „compact-ul" este o ceramică formată prin aglomerarea grăunţilor de oxid de uraniu acoperiţi cu pirocarbon şi carbură de siliciu, cu un liant constînd dintr-o răşină fenoplast în care este dispersat grafitul micronizat.

În momentul de faţă sînt în funcţiune trei reactoare experimentale, aplicînd fiecare o tehnologie proprie.

Tabela 1

CLASIFICAREA NEGRULUI DE FUM

Tipul	Dimensiunea particulelor, Å
SAF (N 110) Super Abrasion Furnace	200
ISAF (N 220) Intermediate Super Abrasion Furnace	220—280
HAF (N 330) High Abrasion Furnace	280—350
FEF (N 550) Fast Extruding Furnace	500—600
GPF (N 660) General Purpose Furnace	600—650
SRF (N 770) Semi-Reinforcing Furnace	650—900
EPC (S 300) Essy Processing Channel	150—200
FT (N 880) Fine Thermal	1500—2000
MT (N 990) Medium Thermal	3000—4500

— Reactorul Dragon (OCDE — Winfrith — Anglia) este un reactor prismatic de 20 MW termici, a cărui inimă este constituită din brichete hexagonale din grafit, brăzdate de canale. În aceste canale sînt dispuse elementele combustibile. Acestea constau din tuburi de grafit (diametru 80 mm, lungimea cca. 700 mm) conținînd fiecare șase „compacts" cilindrici ce pot fi ușor manipulați în timpul operației de încărcare și descărcare.

— Reactorul Peach-Botton (construit în SUA de Gulf General Atomic) este de asemenea un reactor prismatic de 115 MW termici, a cărui inimă este formată din blocuri hexagonale străpunse alternativ de canale prin care circulă gazul de răcire și tuburi închise la extremitatea inferioară pentru a depozita combustibilul („compacts").

Astfel blocurile ce formează moderatorul sînt consumabile și se schimbă odată cu combustibilul.

O centrală experimentală analogă dar de 300 MWe, urma să intre în funcțiune la Fort-Saint-Vrain (SUA) în 1972. Societatea Philadelphie Electric a comandat firmei constructoare Gulf General Atomic, două reactoare de 1160 MWe de același tip.

— Reactorul A.V.R., construit în RFG de către Kern Forschung Anlage — Julich, este un reactor de 40 MW termici, ce se compune dintr-o cuvă de grafit conținînd un amestec de bile (diametru = 60 mm) de grafit (moderator) și bile cu combustibil („compacts"). Circulația continuă a acestor bile permite reînoirea și dozarea combustibilului.

Un prototip analog, de o putere de 300 MWe, urmează să fie construit în 1974 de către Hoch Temperator Reaktor Ban la Schmehausen.

Caracteristicile grafitului utilizat la aceste reactoare sînt foarte diferite, depinzînd de faptul dacă acest material este sau nu consumabil. În cazul reactoarelor cu miez nedeformabil, calitățile necesare sînt aceleași ca în cazul reactoarelor AGR și anume : densitate mare, caracteristici mecanice ridicate, izotropie, rezistență bună la coreziune ca urmare a acțiunii urmelor de apă contaminată cu heliu transportor de căldură.

Dimpotrivă pentru realizarea blocurilor cu combustibil integrat (tip Peach Botton) grafitul poate fi mai puțin prelucrat însă trebuie să prezinte neapărat o bună stabilitate dimensională.

★

8. *În cursul acestui an urmează să apară pe piață, în cantități limitate, un nou cauciuc sintetic, fosfazen, pe baza de fosfonitril, pus la punct de Horizon Research Inc, Ohio. Produsul rezistă la temperaturi de —60°C +175°C, precum și la acțiunea solvenților și a produselor petroliere. Noul cauciuc se va folosi cu precădere în cazul temperaturilor joase cum ar fi industria aerospațială sau cercetări artice.*

★

În cadrul centralei nucleare de la San Onofre — California, a fost instalat un sistem de tratare criogenică a gazelor reziduale, în vederea recuperării Kriptonului și Xenonului radioactiv, ce difuzează din elementele de combustie. Randamentul depășește 99,9%.

Sistemul în trei trepte include recuperarea cantităților mici de oxigen și ozon prin combinarea acestora cu hidrogenul, uscarea cu site moleculare și răcirea la mai jos de —150°C. Gazul suprarăcit este trecut apoi peste cărbune activ, care reține produsele gazoase de fisiune.

★

Thoriu — 236, cel mai ușor izotop cunoscut al toriului, a fost pus în evidență pentru prima dată experimental prin bombardarea unei folii de uraniu — 238 cu protoni 100 — m.e.v. Fracțiunea ce conține thoriu a fost separată de ceilalți produși, cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Thoriu — 236 care are o viață de înjumătățire de 39 minute, s-a identificat din produsul său de descompunere protactiniu — 236, cu radiații gama.

★

Societatea Union Carbide a pus la punct în colaborare cu J.F. Pritchard and Comp. un nou procedeu de reducere a conținutului de SO_2 din gazele reziduale de la fabricarea acidului sulfuric.

După noua metodă, concentrația în SO_2 a gazelor reziduale ajunge la mai puțin de 150 p.p.m., adică cu 50% mai mică decît cea fixată în SUA de către Agenția pentru Protejarea Mediului Înconjurător (EPA).

Bioxidul de sulf este absorbit în ciclu închis, într-un solvent unic de care este apoi separat într-o coloană, prin stripare cu vapori.

SO_2-ul recuperat este utilizat într-o instalație de acid sulfuric.

Randamentul total al fabricii de acid sulfuric ajunge la 99,8%.

★

A fost descoperit un nou catalizator pentru oxidarea amoniacului potrivit a fi folosit la fabricarea acidului azotic sau în alte procese în care intervine oxidarea amoniacului, care nu conține platin sau alt metal nobil. Acesta lucrează la o temperatură mai scăzută decît cea obișnuită în procesele în funcțiune.

Noul catalizator are o viață lungă de utilizare și constă din oxid cobaltic sau cobaltos activat cu oxizi de scandiu, ytriu și lantan sau metale ca proseodim, europiu, gadolin, yterbiu și lutețiu.

Această descoperire vine în momentul cînd Societatea C.I. Girdler din SUA și ICI din Anglia a anunțat că a pus la punct o nouă cale de oxidare a amoniacului utilizînd un catalizator ce nu conține metale nobile.

★

În Statele Unite a început construcția schimbătoarelor de căldură de tip tub în tub construite din cupru armat cu tantal, ce prezintă caracteristici de transfer caloric, comparabile cu cele realizate din titan, dar mult mai rezistente în exploatare.

Schimbătoarele de căldură din tantal sînt utilizate în condiții severe de coroziune acolo unde această problemă nu poate fi altfel soluționată.

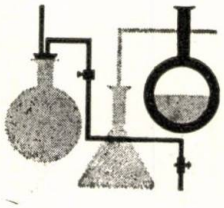
În scopul reducerii prețului de cost al acestor schimbătoare — tantalul fiind unul din metalele cele mai scumpe — și menținerii unui transfer caloric bun, s-a recurs la fabricarea acestora din pereți subțiri de cupru armat cu tantal. Acestea sînt testate pînă la 21 kg/cm² și 205°C și garantate în funcționare la o presiune de 12 kg/cm².

★

În Cehoslovacia a fost pus la punct un procedeu de purificare a acidului obținut la descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic utilizînd în acest scop fosforul roșu. Aplicînd această tehnică, combinată cu răcirea, unei soluții rezultată la descompunerea apatitei de Kola cu acid azotic de 57%, se pot elimina pînă la 99% din ionii NO_3 și 99,5% din ionii de calciu. Fosforul roșu are ca efect reducerea ionilor NO_3, în timp ce cristalizarea prin răcire duce la precipitarea calciului ca fosfat monocalcic, obținîndu-se în acest fel un acid fosforic tehnic cu cca. 86% H_3PO_4. Fosfatul monocalcic poate fi transformat în produs pentru hrana animalelor.

★

Cercetătorii de la Centrul de Cercetare din Snake River, statul Idaho, au stabilit o cale nouă de prevenire a crustelor ce se formează în cazul solurilor calcaroase, care constă în stropirea acestora cu o soluție de acid fosforic tehnic 12—24% H_3PO_4. Este important ca tratamentul să se facă imediat după semănat atunci cînd încrustarea se poate preveni, deoarece odată apărută, acesta nu mai are nici un efect. S-a constatat de asemenea că această stropire duce și la sporuri de recoltă în special în cazul sfeclei de zahăr.



Am reținut

pentru dumneavoastră

Acidul clorhidric constituie din nou un subiect de preocupare în rîndul specialiștilor din industria anorganică datorită cantităților tot mai mari în care acesta rezultă ca subprodus de la clorurările organice și a imposibilității de a găsi un debușeu corespunzător pentru acest subprodus corosiv și toxic. Se pare că în prezent, electroliza acidului clorhidric cu recuperarea clorului și a hidrogenului constituie procedeul cel mai economic de valorificare. Pe plan mondial sînt în funcțiune cîteva instalații de electroliză, firmele Hoechst, BASF și De Nora oferindu-și fiecare procedeul și instalația corespunzătoare. În S.U.A., grupul Monsanto Chemicals a pus în funcțiune o instalație de De Nora, iar firma Hoechst a pus în funcțiune mai multe instalații în această țară. O problemă dificilă pe linia valorificării clorului prin acest procedeu, problemă ce este în curs de rezolvare, o constituie eliminarea deșeurilor organice pe care le antrenează acidul clorhidric degajat din procesele de clorurare. În procedeul BASF această purificare se face printr-o absorbție adiabatică a acidului clorhidric, în apă. Căldura de dizolvare a acidului clorhidric în apă este utilizată pentru menținerea temperaturii soluției de la baza turnului de absorbție la punctul de fierbere. În acest mod se obține o soluție de acid clorhidric de 30% lipsită de substanțe organice. Coloana de absorbție adiabatică, avînd o înălțime de 12 m este confecționată din grafit impregnat și umplută cu inele pall din porțelan. Celula de electroliză care se aseamănă foarte mult cu un filtru presă cîntărește circa 30 t și este alcătuită dintr-un număr de 32 de celule individuale cu electrozi de grafit și diafragme din clorură de polivinil. Electrozii din grafit sînt prinși în rame de oțel ebonitat. Toți electrozii de grafit dintr-o celulă, cu excepția a doi, care sînt amplasați la ambele extremități ale celulei reacționează ca electrozi bipolari, fiecare din ei reacționînd pe o față ca anod și pe cealaltă drept catod. Clorul se formează în spațiul anodic, iar hidrogenul în spațiul catodic. Distanța dintre doi electrozi este foarte mică, circa 4 mm și este împărțită în două spații unul anodic și altul catodic cu ajutorul unei diafragme confecționate dintr-o țesătură din clorură de polivinil. Partea superioară a diafragmei, unde se colectează gazele este impregnată cu o rășină termorigidă. Gazele sînt colectate în două canale amplasate pe ambele părți ale celulei. Tensiunea pe celulă este de 75 volți ceea ce la o instalație industrială cu 12 celule duce la o tensiune necesară de 900 volți curent redresat. Soluția de acid clorhidric de 30% ce rezultă de la absorbție se amestecă cu o soluție de acid clorhidric de 21% recirculată rezultată din celule pentru a forma o soluție de acid de 24% care se introduce în celule. În timpul electrolizei concentrația acesteia scade la 21% după care este recirculată în amestec cu o soluție proaspătă de 30%.

Problemele pe care le ridică o astfel de instalație sînt următoarele:

— Investiția este mare și cheltuielile de întreținere ridicate. În întreaga instalație circulă continuu acid clorhidric la temperaturi între 75—85°C, iar unele circuite sînt saturate cu clor. Durata de utilizare a diafragmelor de clorură de polivinil la temperatura de 75°C este de aproximativ 3 ani.

— Impregnarea grafitului constituie, de asemenea, o problemă deosebită în această instalație datorită coroziunii lente pe care o exercită acidul clorhidric în condițiile de lucru asupra rășinii folosite ca agent impregnant.

— Apar procese de coroziune și asupra ebonitei cu care sînt acoperite ramele electrozilor.

— Instalația prezintă continuu pericol de explozie. Pentru prevenire presiunea trebuie menținută egală pe cele două părți ale diafragmei. În caz contrar, prin pătrunderea clorului în hidrogen sau a hidrogenului în clor se poate forma un amestec exploziv, limita de explozie a hidrogenului în clor fiind de 7 %.

Randamentul global al instalației este de circa 90%. În ultimul timp s-au introdus conducte din Kynar — florură de poliviniliden — pentru temperaturi de peste 80°C și din Saran — clorură de poliviniliden pentru circuite de sub 80°C pe circuitele în care acidul clorhidric conține substanțe organice, obținîndu-se rezultate bune în exploatare. În prezent se experimentează folosirea unor rame de celule din rășini termorigide armate.

Ca avantaje se pot menționa următoarele:

— instalația de electroliză a acidului clorhidric este foarte flexibilă putînd funcționa între 20 și 100% din capacitatea maximală.

— Instalația poate funcționa discontinuu, respectiv numai noaptea cînd energia electrică este mai ieftină, în restul timpului, respectiv în timpul zilei, acidul clorhidric rezultat ca deșeu, acumulîndu-se în rezervoare.

— Investiția specifică pe tona de clor este cu 50% mai mică decît la o electroliză a saramurii pentru aceeași capacitate de producție. Puritatea clorului și a hidrogenului depășesc 99,5%.

— Consumul de energie pe tona de clor este de 2 000 kW/oră față de 2755kW/oră într-o celulă clasică cu diafragmă.

Este greu de apreciat extinderea pe care o va căpăta acest procedeu întrucît consumul de clor în perspectivă nu va cunoaște un indice de creștere similar celui realizat în ultimele două decenii din următoarele motive:

— insecticidele clorurate pierd din ce în ce mai mult teren pe plan mondial;

— pe linia materialelor plastice poliolefinele vor cunoaște un ritm de dezvoltare mai susținut de creștere decît clorura de polivinil care nu va mai putea fi întrebuințată la confecționarea de produse de scurtă folosință datorită faptului că la incinerare poluează atmosfera cu acid clorhidric. În această situație însăși electrolizele pe saramură care s-au dezvoltat rapid în ultimii ani în principal pe seama clorului și în mai mică măsură pe seama hidroxidului de sodiu se pot pune în viitor sub semnul întrebării datorită consumului ridicat de energie electrică care se cere a fi economisit în toate țările industrializate. Pe de altă parte, măsurile pentru combaterea poluării mediului înconjurător ce se introduc cu pași rapizi în țările industrializate vor duce probabil la necesitatea valorificării acidului clorhidric rezultat de la fabricarea sodei amoniacale pentru a nu mai deversa anual milioane de tone de clorură de calciu în apele rîurilor și a fluviilor, unde cu încetul și din această cauză, deși nu trebuie omis faptul că aceasta nu este unica cauză, se instaurează un vid biologic. Elaborarea sau mai exact spus industrializarea unui procedeu de descompunere oxidantă a acidului clorhidric în clor și hidrogen va pune la dispoziție omenirii milioane de tone de clor anual din industria sodei fără ca acestea să atragă după sine, un consum de energie electrică.

Toți acești factori pun în general problema dezvoltării producției de clor și a valorificării acidului clorhidric pe linia electrolizei. Este foarte posibil ca în anii care urmează clorul să fie produs în uzinele de sodă, iar clorurările organice substitutive generatoare de acid clorhidric să fie niște secții anexe ale acestor uzine pentru ca acidul clorhidric rezidual rezultat să fie introdus în circuitul de preparare a clorului din acid clorhidric integrat în uzinele de sodă. Oricum în economia mondială, în prezent instalațiile de electroliză își găsesc în prezent cu mai multă greutate loc decît în urmă cu două decenii, datorită crizei mondiale de resurse energetice.

Și pentru a se putea forma o imagine mai clară asupra acestei situații iată cîteva extrase dintr-un studiu de prognoză în legătură cu perspectivele energetice ale Europei de Vest.

În perioada 1970—2000 consumul mondial de combustibili lichizi şi gazoşi vor creşte de patru ori, iar cel de combustibili solizi de două ori. Producţia de energie electrică de origine nucleară va spori de 100 de ori. Din întreaga producţie de ţiţei numai 12% nu este folosită în scopuri combustibile. Consumul de ţiţei în scopuri combustibile va spori pe plan mondial de la 15 miliarde barile în 1970 la 55 miliarde barile în anul 2000, iar consumul de gaze naturale va spori de patru ori în aceeaşi perioadă. Consumul mondial de combustibili solizi va spori de la 2,43 miliarde tone în 1970 la 4,1 miliarde t în anul 2000.

În anul 2000 se prevede un consum mondial de energie de 3,5 ori mai mare decît în anul 1970, fapt ce duce la un indice mediu anual de creştere de 4,4% anual, indice mult mai redus decît cel realizat în perioada 1961—1970, şi anume de 5,6% anual.

Pe linie energetică în deceniile care urmează se întrevăd mari economii. Astfel se prevăd noi soluţii de izolare termică a clădirilor pentru a reduce consumul de căldură pe timp friguros, noi procedee tehnologice care să permită o reducere sensibilă a consumului de energie în industrie, noi soluţii privind consumul şi transportul energiei care să permită o reducere a pierderilor actuale.

De altfel din literatura de specialitate rezultă că în prezent sînt în curs de punere la punct noi tipuri de schimbătoare de căldură dintre care se pot menţiona construcţii de tip fagure din clorură de polivinil pentru răcirea apei, şi altele. În prezent în S.U.A. şi în alte ţări industrializate firmele de engineering sînt preocupate de reducerea consumurilor energetice ale instalaţiilor existente fie printr-o valorificare superioară a căldurilor reziduale, fie prin înlocuirea unor utilaje cheie cu altele cu ajutorul cărora transferul de căldură se poate realiza cu randamente superioare.

Aditivii folosiţi în prezent în benzine devin o clasă de produse cu o importanţă tot mai mare, datorită atît faptului că necesarul acestora este în continuă creştere, cît şi necesităţii de a realiza produse care să reducă nocivitatea gazelor de combustie şi să micşoreze astfel acţiunea poluantă a acestora. În S.U.A. consumul de astfel de aditivi a crescut cu 50% în ultimii zece ani. Sortimentele s-au modificat de asemenea datorită atît condiţiilor de funcţionare ale motoarelor noi, cît şi datorită scăderii tensiunii de vapori a benzinelor folosite. De asemenea, în aceeaşi perioadă conţinutul în aromatice şi în olefine al benzinelor a scăzut crescînd ponderea hidrocarburilor saturate.

O primă categorie de aditivi o constituie antidetonanţii. Procesul de combustie al benzinelor în motoare este un proces de oxidare în mai multe trepte care implică formarea unor hidroperoxizi organici în prima fază. Pe măsură ce flacăra înaintează şi creşte presiunea şi temperatura hidroperoxizii se descompun în radicali liberi care iniţiază o reacţie în lanţ. Aceşti radicali liberi pot iniţia şi fenomenul de autoaprindere care produce şocuri în motor. Tetraetilplumbul, cel mai vechi antidetonant a fost descoperit în anul 1921 şi folosit singur pînă în anul 1960 de cînd a început să fie utilizat şi tetrametilplumbul, iar ulterior şi alţi tetraalchili-plumb. În ultimii ani s-au efectuat cercetări extinse pentru descoperirea unor alţi antidetonanţi. Printre aceştia s-au studiat fierpentacarbonilul, ferocenul şi metilciclopentadienilmanganul tricarbonil. De asemenea, s-au încercat compuşi ai cuprului şi nichelului, dar aceşti compuşi sînt instabili. Singurii compuşi utilizaţi industrial au fost cei ai manganului. Agenţii antidetonanţi organici nemetalici sînt mai puţin activi. Printre aceştia, aminele aromatice şi în special anilina prezintă un oarecare interes. Acetatul de butil terţiar permite reducerea consumului de plumb tetraetil dar nu renunţarea la utilizarea lui.

Problema nu este încă rezolvată aşa încît nu se poate afirma care vor fi agenţii antidetonanţi ce se vor introduce în benzine la sfîrşitul acestui deceniu. Oricum, se depun eforturi susţinute pentru înlocuirea compuşilor cu plumb.

Pe măsură ce performanţele motoarelor de automobile se îmbunătăţesc raportul de compresie creşte la circa 10:1 situaţie în care benzinelor trebuie să li se adauge agenţi de antipreaprindere. Din această grupă fac parte esterii fosfatici ca crezildifenilfosfatul şi metildifenilfosfatul. Aceştia transformă plumbul introdus ca antidetonant în fosfat de plumb care este mult mai rezistent la reducere la plumb metalic decît ceilalţi compuşi ai plumbului care rezultă prin combustie. În anul 1968, 55% din benzinele de tip premium din S.U.A. conţineau compuşi organofosforici, dar ponderea lor a căzut în anii care au urmat datorită creşterii depozitelor de calamină în motoare.

O altă grupă de aditivi este cea a coloranţilor. Aceştia nu modifică proprietăţile benzinei; rolul lor fiind limitat la identificarea culorii benzinei după calitatea lor. Aproape toţi coloranţii folosiţi la benzine sînt de tipul coloranţilor azoici cu excepţia coloranţilor albaştri care sînt de tip antrachinonic.

Antioxidanţii, constituie o grupă de aditivi tot atît de importantă ca şi antidetonanţii de cînd se folosesc benzine de cracare care se oxidează şi polimerizează formînd gume. Ca antioxidanţi se folosesc fenilendiamine şi derivaţi fenolici. Stabilitatea benzinelor s-a îmbunătăţit şi prin reducerea conţinutului acestora în olefine.

Dezactivatorii de metale constituie o altă grupă de aditivi menită să împiedice acţiunea catalitică de oxidare a unor compuşi organometalici formaţi prin atacul recipientelor şi al conductelor de către fenoli, mercaptani sau alţi compuşi acizi existenţi în benzine. Cel mai important dezactivator de metale este N, N'-disalicildien-1,2- propandiamina care formează chelaţi stabili cu cupru, chelaţi ce nu au un efect oxidant.

Umiditatea atmosferică absorbită de benzine în timpul depozitării constituie un mediu corosiv ce duce la formarea de oxizi de fier atît în tancurile de benzină de la staţiile de alimentare, cît şi în rezervoarele automobilelor. Cei mai indicaţi inhibitori de coroziune s-au dovedit a fi diimidele.

Anticongelanţii sînt o altă categorie de aditivi ai benzinelor. În timpul evaporării benzinei în carburator, corpul acestuia se răceşte, iar vaporii de apă din aerul atmosferic se pot răci atît de puternic încît să formeze depozite de gheaţă care să ducă la înfundarea carburatorului. Ca agenţi anticongelanţi metanolul sau izopropanolul în proporţie de 0,5—2,0 vol % sau dimetilformamida sau dipropilenglicolul sau hexilenglicolul în proporţii de 0,002—0,2 vol % sau alcooli sau fenoli etoxilaţi sau agenţi activi de suprafaţă de tipul mono sau diaminelor, amide etc.

În sfîrşit se mai poate vorbi de o clasă nouă de aditivi şi anume de detergenţi pentru carburator. Din această clasă fac parte alchilfosfaţi neutralizaţi cu amine, succinimide, amine şi amide.

Cercetările ce se efectuează în prezent în domeniul aditivilor pentru benzine sînt axate pe găsirea unor noi produse multifuncţionale, respectiv a unor produse care să imprime benzinelor mai multe din proprietăţile cerute pentru ca acestea să facă faţă atît condiţiilor de combustie din noile motoare de automobile, cît şi condiţiilor de reducere a nocivităţii produselor rezultate prin combustie pentru micşorarea efectului poluant al autovehiculelor în centrele aglomerate. Noile produse, adevărate molecule polifuncţionale trebuie să fie active în cantităţi mici, şi să fie cît mai ieftine pentru a nu influenţa preţul de cost al benzinelor.

Găsirea unor noi mijloace pentru combaterea poluării mediului înconjurător constituie o problemă atît de importantă, încît cercetări în acest domeniu se fac în toate ţările lumii, elaborîndu-se noi procedee de distrugerea sau denocivizarea gazelor reziduale sau a deşeurilor lichide sau solide. Printre acestea, se enumără mai jos cîteva din cele publicate recent în literatura de specialitate.

Un procedeu de absorbţie a gazelor reziduale din industria îngrăşămintelor fosfatice, provenite la fabricarea acidului fosforic, a superfosfatului, la uscarea superfosfatului şi a superfosfatului dublu şi care conţin fluor sub formă de fluorură de siliciu a fost pus la punct în R. D. Germană la Uzina de azot Piesteritz. Aceste gaze sînt trecute printr-un turn de absorbţie în care în contracurent trece un curent de apă cu ajutorul căruia are loc formarea de acid hexafluorsilicic şi acid silicic. Gazele reziduale ce ies din acest turn sînt trecute printr-un separator de picături şi apoi evacuate în atmosferă.

Un turn de absorbţie de acest tip care poate purifica 50 000 Nm^3/h cu un conţinut iniţial de fluor de 50 g/Nm^3. La evacuare, după absorbţie gazele rezultate conţin maximum 0,1 g F pe Nm^3. Concentraţia în fluor a soluţiei rezultate după absorbţie este de circa 100 g/Nm^3. Avantajul principal al acestui procedeu constă în faptul că întreaga instalaţie nu conţine componente mecanice în mişcare, iar condiţiile de absorbţie sînt astfel stabilite încît se previne depunerea de acid silicilic.

Firma nord-americană Union Carbide a realizat un nou solvent a cărui compoziţie nu este comunicată pentru absorbţia bioxidului de sulf din gazele reziduale de la fabricarea acidului sulfuric. Noul solvent permite reducerea concentraţiei în bioxid de sulf în gazele reziduale la sub 150 p.p.m., şi se regenerează cu uşurinţă punînd în libertate bioxidul de sulf, care este refolosit în instalaţie. Acest procedeu permite reţinerea trioxidului de sulf şi a picăturilor de acid sulfuric antrenate.

În distrugerea deşeurilor solide de natură organică, combustia acestora în pat fluidizat a cîştigat mult teren în ultimii ani. Pe această cale în unele cazuri singura formă de a valorifica aceste deşeuri o constituie recuperarea energiei calorice.

În ultimii ani, o dată cu creşterea capacităţilor de producţie volumul deşeurilor organice solide a crescut, fapt ce a generat găsirea unor procedee de valorificare superioară a acestora. Pe această linie în S.U.A. s-au construit în stadiu experimental cuptoare de piroliză în pat fluidizat menite să permită obţinerea unor hidrocarburi ce pot fi valorificate.

Cuptoarele în pat fluidizat prezintă în combustia deşeurilor organice solide avantajul că necesită un exces de aer minim. O serie de cercetători au experimentat utilizarea cuptoarelor de combustie cu pat fluidizat şi la uscarea unor soluţii reziduale de sulfit de sodiu, sulfit de magneziu, deşeuri din rafinării conţinînd mercaptani şi hidrogen sulfurat, nămoluri provenite din tratamentele biologice ale apelor reziduale provenite din complexe petrochimice, precum şi a apelor reziduale provenite de la fabricarea vitaminei C.

Utilizarea cuptoarelor de combustie cu pat fluidizat îmbracă forme foarte variate. În unele cazuri materialul ce constituie patul fluidizat îl constituie însăşi sărurile recuperate din apele reziduale, procesul de combustie decurgînd la temperaturi foarte apropiate de punctul de topire al sărurilor fără însă ca acestea să se topească. Concepţia plăcii de distribuţie a fluidului în cuptor deţine un rol cheie în evitarea topirii sărurilor. În afară de aceasta, cuptoarele în pat fluidizat permit deshidratarea unor soluţii reziduale cu un conţinut ridicat în apă — pînă la 65%.

Un nou tip de cuptor care se afirmă că asigură un grad superior de valorificare a energiei termice la combustia deşeurilor solide îl constituie incineratorul ciclon care constă dintr-o cameră cilindrică orizontală de combustie închisă la un cap şi deschisă la celălalt cap, prin acest orificiu avînd loc evacuarea produselor de ardere. În interiorul camerei cilindrice, care este căptuşită cu material refractar se află o virolă cilindrică în spirală prin care intră aerul proaspăt pentru combustie şi se preîncălzeşte. Deşeurile sînt introduse prin montarea cuptorului, în zona de combustie, tangenţial, interiorul cuptorului avînd forma unui ciclon, care serveşte şi ca suprafaţă de transfer pentru un generator de abur. În astfel de cuptoare pot fi arse cu bune rezultate deşeuri din materiale plastice şi în special polietilena, avantajul principal constituindu-l asigurarea unei combustii complete.

Procedeul Zimpro este un procedeu nou ce prezintă mult interes în concentrarea soluţiilor organice alcaline provenite din rafinăriile de petrol sau din industria celulozei. Procesul constă în principal dintr-o oxidare umedă, respectiv dintr-o oxidare cu ajutorul oxigenului din aer a produselor oxidabile în fază lichidă. Prin acest procedeu pot fi eliminate soluţii reziduale toxice sau inflamabile, conţinînd de exemplu cianuri, fenoli, nitrocelulozâ sau nămoluri active. Alte posibilităţi de utilizare a acestui procedeu constau din oxidarea umedă a sulfurilor metalice în locul prăjirii acestora în cuptoare cu transformarea sulfurilor în sulfaţi din care metalele pot fi recuperate fără emisiuni de bioxid de sulf în atmosferă. Acest procedeu deschide orizonturi cu totul noi în fabricarea acidului sulfuric care cu toate perfecţionările aduse în ultimii ani pe linie tehnologică — dublu contact — dublă absorbţie, se poate afirma că a rămas neschimbat de peste cinci decenii. În măsura în care acest procedeu va deveni economic la nivelul actual al preţului acidului sulfuric, clasicul procedeu de contact va risca să fie abandonat în favoarea acestui procedeu.

O grupă de produse reziduale ce creează mari dificultăţi în industria chimică o constituie produsele clorurate organice. Fabricarea clorurii de vinil prin oxiclorurare constituie un exemplu tipic de procedeu din care rezultă deşeuri cu un conţinut în clor între 40 şi 70%. În astfel de situaţii incineratoarele convenţionale nu sînt utilizabile întrucît nu pot asigura temperaturi care să asigure o combustie integrală a deşeurilor.

Recent o firmă engleză Thermal Voctex a realizat un cuptor care asigură o temperatură de peste 1600°C, la care combustia este completă. În cazul în care deşeurile conţin peste 70% clor, este necesar un adaus de combustibil suplimentar pentru asigurarea combustiei şi pentru transformarea integrală a clorului molecular format în acid clorhidric. Procedeul se pretează la mai multe variante. Într-una din ele acidul clorhidric se recuperează sub formă anhidră în timp ce în cealaltă variantă sub formă de soluţie de 15—20%.

O analiză recentă a progreselor din domeniul denocivizării şi distrugerii deşeurilor din industria chimică duce la concluzia că experienţa şi cunoştinţele acumulate în acest domeniu trebuie folosită la punerea la punct a tehnologiilor de fabricaţie, şi invers. În acest sens, se apreciază că experienţa acumulată la desalinarea apei poate fi preluată şi folosită în industria chimică la concentrarea pe cale economică a numeroase soluţii saline. Cercetările făcute în acest sens într-o instalaţie-pilot pentru concentrarea unor soluţii de săruri de nichel, crom, zinc şi cadmiu în prezenţa clorurii de sodiu plin îngheţarea apei au dus la concluzia că acest procedeu este mult mai economic şi permite valorificarea sărurilor, în comparaţie cu orice alt procedeu care se bazează pe distrugerea totală a cromului.

★ ★ ★

★

În Uniunea Sovietică, la Mogilev, lîngă Minsk, a intrat de curînd în funcţiune fabrica de fibre poliesterice cu o capacitate anuală de 50 000 t, care a costat mai mult de 100 mil. dolari.
Instalaţia a fost realizată cu asistenţa tehnică a firmei engleze John Brown şi aplică tehnologia de fabricaţie ICI.

★

În Japonia la Kashima a început construcţia unei instalaţii de 30 000 t/an izopren monomer. Acesta urmează a fi polimerizat într-o unitate învecinată, care aplică tehnologia Goodyear.
Darea în funcţiune va avea loc la sfîrşitul anului 1974.

★

În Peru, în apropiere de Lima, a început în acest an montarea unei fabrici de acid sulfuric cu o capacitate anuală de 157 000 t, ce va utiliza ca materie primă gazele cu bioxid de sulf de la rafinăria de zinc de 89 000 t/an ce se realizează în cadrul aceluiaşi combinat.
Costul rafinăriei este de 24,2 mil. dolari, iar al fabricii de acid sulfuric 17,2 mil. dolari. Ambele instalaţii vor începe să producă în 1975.

★

În Italia, la Scarlino, Societatea De Nora, construieşte pentru Montedison o fabrică de acid sulfuric, ce va utiliza ca materie primă piritele.
Cu o capacitate iniţială de 600 t/zi aplicînd procedeul de NORA — Monsanto, instalaţia urmează să intre în funcţiune la sfîrşitul anului 1973, începutul lui 1974. De Nora răspunde de proiectare, inginerie, construcţie şi darea în funcţiune. Ulterior, aceeaşi societate urmează să mai construiască al doilea cuptor care va duce la o sporire a producţiei cu 250 t/zi. Aceasta va folosi ca materie primă sulfatul feros deşeu de la fabricarea bioxidului de titan, ce se realizează în cadrul aceluiaşi complex la o capacitate de 30 000 t/an urmînd să se extindă cu încă 18 000 t/an.
Cel de-al doilea cuptor va începe să producă în 1976—1977.

★

În Polonia, la Police, se construieşte cu asistenţa tehnică a firmei Krupp, o fabrică de bioxid de titan cu o capacitate anuală de 36 000 t, ce va aplica tehnologia cu acid sulfuric. Darea în funcţiune va avea loc la sfîrşitul anului 1974. Ilmenitul, materie primă se va importa probabil din Norvegia sau Canada.

★

În Spania, la Sevilla, se construieşte un combinat de îngrăşăminte cu azot, ce va produce anual 300 000 t

amoniac şi 165 000 t uree. Fabrica de amoniac bazată pe tehnologia Kellogg şi proiectate de aceeaşi firmă, va fi gata în 1975.
Fabrica de uree aplică tehnologia Mitsui. Ingineria este asigurată de Toyo Engineering.
Darea în funcţiune va avea loc concomitent cu instalaţia de amoniac.

★

În Republica Federală Germania la Mannheim, se construieşte în colaborare cu firma americană Carus Chemical o fabrică de permanganat de potasiu.
Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea şi tehnologia aplicată.

★

Societatea Sener of Bilbao, specializată în proiectarea de nave pentru transportul gazelor lichefiate, realizează pentru Naviera de Productos Limados, Spania, un asemenea vapor. Acesta va fi folosit la transportul a 5 000 m^3 etilenă la —105°C şi eventual a gazelor naturale lichefiate la —165°C şi urmează a fi gata în august 1974.

★

Cel mai mare proiect individual realizat vreodată în cadrul industriei petrochimice, un complex în valoare de 300 mil. dolari cu o capacitate de 1,35 miliarde kg/an, a fost terminat de către firma Union Carbide Corp. a Polnce, S.U.A.
Instalaţia de olefine are o capacitate curentă de 348,75 mil. kg/an etilenă şi un potenţial de extindere de 120 mil. kg. Complexul petrochimic mai cuprinde o unitate de eteriglicolici, o fabrică de cumen, instalaţii pentru fabricarea oxidului de etilenă, a etilenglicolului, a polietilenei de densitate joasă, a fenolului, acetonei şi a bisfenolului A şi o instalaţie de absorbţie selectivă pentru purificarea butadienei pînă la o puritate de 99%.

★

În Republica Populară Democrată Coreeană a fost inaugurată intrarea în funcţiune a rafinăriei de la Ulsan.
Instalaţiile de cracare a produselor petroliere au ca principală unitate o fabrică de etilenă de 100 000 t/an prevăzută a se extinde repede la 150 000 t/an.
Contractantul principal este firma Kellogg care răspunde de proiectarea, construcţia şi punerea în funcţiune.
În afară de această uzină, s-au mai construit aici o unitate de extracţie a butadienei de 20 000 t/an, alta pentru desalchilarea toluenului producînd 37 000 t/an benzen şi o fabrică de ciclohexan de 36 000 t/an.
În cadrul aceluiaşi complex urmează să se producă în viitor: polietilenă, clorură de vinil, acrilonitril, polipropilenă, cauciuc sintetic şi nylon.

★

În Iran, pe malul Golfului Persic, la Kangan, se construieşte cu ajutorul tehnic al mai multor ţări, o mare uzină pentru lichefierea gazelor naturale.
Prevăzută să furnizeze zilnic 1,2 miliarde m^3, instalaţia va costa circa 700 mil. dolari, ce vor fi investiţi în două etape. Japonia şi Statele Unite urmează să fie importatorii principali de gaze lichefiate.

★

Pentru a face faţă cererilor mereu crescînde de fibre grafit-carbon de tip Torayca, Societatea niponă Toray Ind. a prevăzut construcţia în cadrul uzinei sale de la Ehime, a unei instalaţii care în primă etapă va produce 5 t/lună urmînd să ajungă repede la 10 t/lună. În momentul de faţă capacitatea de producţie a fabricii existente în funcţiune este de 1 t/an.

★

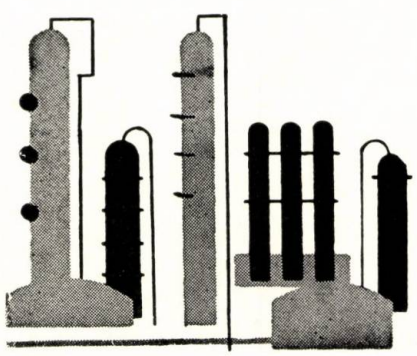
Producţia de petrol brut a Uniunii Sovietice a atins în 1972 peste 400 mil. t, consolidîndu-i astfel poziţia de al doilea producător mondial după Statele Unite.
Pînă la sfîrşitul anului 1975 producţia de petrol urmează să ajungă la 500 mil. t, aceasta realizîndu-se prin darea în exploatare a zăcămintelor din Siberia occidentală.
De asemenea, producţia anuală de gaze naturale a crescut de la 211 miliarde m^3 în 1971 la 229 miliarde în 1972, urmînd să atingă în 1975 peste 320 miliarde m^3.

★

În Belgia, la Kessel-Lo, lîngă Louvain, Societatea Raychem investeşte 3,3 mil. dolari pentru extinderea fabricii de produse iradiate. Această extindere constă dintr-un atelier de fabricaţie, un accelerator de electroni, precum şi laboratoare şi clădire administrativă. Constructorul principal este Societatea Coppée-Rust.
Utilizînd tehnica de radiaţie, Raychem fabrică produse termoretractabile pornind de la materiale plastice, între altele tuburi „Thermofit", manşoane autosudate, piese mulate etc.

★

Societatea Uhde, a semnat de curînd un contract cu firma braziliană Copebras privind construirea şi livrarea de echipament pentru o fabrică de acid fosforic pe cale umedă cu o capacitate zilnică de 300 t. P_2O_5.
Aceasta va lucra după procedeul nipon Nissan, fiind cea de a treia fabrică de acest fel construită de Uhde. Prima este în funcţiune în Irlanda, iar a doua în Belgia.
Acidul fosforic va fi utilizat la fabricarea îngrăşămintelor şi detergenţilor.



CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Echilibrul termodinamic în sistemul carbon solid-bioxid de sulf. Au fost calculate valorile compoziţiilor de echilibru în sistemul C(s) + SO_2(g) în intervalul de temperaturi 800—1500°K. S-a considerat că produsele de reacţie sînt: CO_2, CO, COS, CS_2, S. Separat, s-au determinat influenţa prezenţei CO, CO_2, O_2 şi N_2 în amestecul iniţial asupra produselor reacţiilor de echilibru. În funcţie de gradul de diluare a amestecului iniţial cu azot, a fost determinată corelaţia dintre compoziţia de echilibru şi presiunea amestecului gazos. S-a stabilit că reducerea SO_2 cu carbon nu este avantajoasă din punct de vedere termodinamic pentru procesul de desulfurare a gazelor de combustie, cu un conţinut redus de SO_2, deoarece gradul de conversie a SO_2 este practic, totdeauna, apropiat de unitate, indiferent de diluţia gazelor.

Holub, R., Pick, P. şi Macák, J., Chem. Prům., **23** (48), nr. 1, ian. 1973, p. 14—17.

O celulă simplă pentru electroliza, pe scară largă, în laborator, a unor sisteme organice. Se descrie construcţia unei celule şi utilizarea ei pe scară largă în laborator, pentru oxidări anodice, ale unor compuşi organici. Performanţa acestei celule a fost testată pe o serie de reacţii reprezentative pentru sisteme organice cu conductivităţi variate, dovedind a fi corespunzătoare în domeniile: 20—50A şi de 10—60 V.

Eberson, L., Nyberg, K. şi Sternerup, H. Chemica Scripta 3 nr. 1, ian. 1973, p. 12—14.

Stadiul actual al teoriei microreactorului cromatografic. În lucrare se face o sistematizare a materialului existent în literatura de specialitate privind folosirea microreactorului cromatografic cu impuls în cercetările catalitice.
Analiza teoretică a proceselor care au loc în microreactorul cu impuls a arătat posibilitatea folosirii metodelor nestaţionare cu impuls pentru determinarea constantelor de viteză de adsorbţie şi de desorbţie a reactanţilor şi produselor de reacţie în timpul transformării catalitice, studierea influenţei asupra procesului a difuziei longitudinale şi a celei interioare, prezentarea căilor principale şi secundare ale proceselor complicate, catalitice, studierii otrăvirii catalizatorilor.
Pe baza analizării datelor publicate se conchide necesitatea utilizării pe scară mai largă a metodelor cromatografice în scopul rezolvării problemelor cinetice complicate în domeniul catalizei eterogene.

Ianovskii, M. I. şi Berman, A. D., Usp. Him., **42**, nr. 1, ian. 1973, p. 147—175.

Proprietăţile termice, fizice şi catalitice ale aliajelor din sistemul CuBr-CuI. Cercetările termogravimetrice, precum şi determinările unor caracteristici fizice (susceptibilitatea magnetică, repartiţia f.e.m.) şi catalitice ale catalizatorilor tabletaţi din amestecuri de pulberi de CuBr şi CuI au arătat că în acest sistem are loc formarea unei serii continue de soluţii solide, omogenitatea maximă a aliajelor obţinîndu-se la un raport molar CuBr : CuI = = 1 : 1. A fost găsită o corelaţie între caracteristicile termofizice şi activitatea catalitică a materialelor cercetate.

Kirovskaia, I. A., Beliavskaia, O. A., Neorg. Materiali, **9**, nr. 1, ian. 1973, p. 23—27.

INGINERIE CHIMICĂ

Modelul matematic şi ecuaţia fundamentală a desfăşurării procesului de rectificare. Folosind un model matematic, s-au cercetat principiile teoretice ale procesului de rectificare a amestecurilor policomponente heteroazeotrope neideale şi ale amestecurilor cu tendinţă de stratificare. Pe baza modelului folosit a fost obţinut un sistem de ecuaţii diferenţiale care descrie desfăşurarea proceselor cercetate. S-a stabilit că, independent de numărul de faze lichide care apar şi dispar în decursul rectificării, repartiţia componentelor pe întreaga înălţime a aparatului de rectificare este dată de un unic sistem de ecuaţii.

Serafimov, L. A. şi Timofeev, V. S., Izv. Vîssih Ucebn. Zavedenii Him. ihim Tehnol. **16**, nr. 1, 1973, p. 132—136.

Rectificarea unor amestecuri formate din mai multe componente. II. Caracteristicile locale şi generale ale traiectoriilor în cazul proceselor de rectificare la un raport de reflux infinit. Cu ajutorul analizei termodinamice-topologice a diagramelor de echilibru lichid-vapori se pot determina calitativ compoziţiile posibile ale produselor finale de la rectificare, secvenţa fracţiunilor şi principiile tehnologiei de separare.
În continuarea acestor studii, autorii au cercetat caracteristicile fundamentale ale traiectoriilor la rectificare, într-un aparat cu contracurent, ideal, la un raport de reflux infinit. S-a constatat că domeniile de rectificare continuă sînt caracterizate prin fluxul traiectoriei procesului localizat în simplexul compoziţiei. Ariile-limită între domeniile de rectificare trec prin punctele de stare staţionară ale procesului de rectificare, poziţiile lor depăşind distribuţia rezistenţei faţă de transferul de masă între faze.
Localizarea fluxului traiectoriei în simplexul compoziţiei este determinată de structura diagramei de echilibru lichid-vapori.

Serafimov, L. A., Timofeev, V. S. şi Balashov, M. I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **75**, (2), 1973, p. 193—211.

Amestecarea unor pulberi coezive. Obţinerea unor tablete, care să conţină un medicament în amestec cu altă substanţă în raport de diluţie de un ordin care poate atinge 1 : 1000, este de o deosebită importanţă pentru industria farmaceutică. Studii teoretice sugerează că pentru o omogenitate satisfăcătoare sînt necesare pulberi foarte fine, dar nu dau indicaţii cu privire la viteza de amestecare şi la distribuţia componentului minor în amestec.
În lucrare se urmăreşte obţinerea, pe bază experimentală, a unor date cu privire la gradul de amestecare pentru un domeniu de pulberi fine. Cu ajutorul a două tipuri de amestecătoare, s-au studiat o serie de parametrii importanţi, ca, de exemplu, mărimea particulelor, caracteristicile coezive ale ambelor componente, concentraţia componentului minor etc. Drept pulberi, s-au folosit lactoza şi carbonatul de calciu sau carbonat de magneziu cu mărimi foarte fine de particule. Aceste pulberi fine manifestă aglomerare, astfel încît componentul minor dă o distribuţie deformată, pe cînd în cazul carbonatului de magneziu drept component major, viteza de amestecare este mărită datorită rezistenţei produsă de lactoza aglomerată.

Orr, N. A. şi Shotton, E., Chem. Eng., **269**, ian. 1973, p. 12—19.

Un model în două faze pentru un reactor catalitic. Procesele de transport într-un reactor tubular cu pat fix pot fi descrise atît prin modelul de difuzie, cît şi printr-o cascadă de vase de agitare. Această din urmă reprezantare, denumită şi modelul Deans-Lapidus, a fost folosită în cazul de faţă la analiza teoretică a proceselor.
Întrucît o analiză exactă a modelului în două faze este destul de anevoioasă, din cauza numărului mare de parametri, s-a efectuat mai întîi o analiză a unui vas de agitare catalitic, determinîndu-se influenţa unor parametri, ca: indicele Damköhler, ridicarea adiabatică de temperatură, capacitatea calorică, asupra domeniului unor soluţii multiple şi discontinuităţilor. Rezultatele obţinute au fost lărgite pentru o cascadă. Într-un reactor experimental cu circuit s-a urmărit apoi soluţii multiple cu histereză „aprindere-stingere", folosind ca reacţie model, arderea catalitică, puternic exotermă, a oxidului de carbon, pe un catalizator CuO/Al_2O_3. Evaluarea ciclurilor-limită, respectiv a multiplicităţii, a permis tragerea unor concluzii cu privire la procesele fizice şi chimice, într-un reactor cu circuit. Concordanţa dintre rezultatele experimentale şi cele fizice este mulţumitoare.

Eckert, E., Hlaváček, V., Kubiček, M. şi Sinkule, J., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 2, ian. 1973, p. 83—88.

COROZIUNE

Clorurarea, la temperatură ridicată, a nichelului şi aliajelor crom-nichel. Comparativ cu alte metale şi aliaje, nichelul şi aliajele de nichel sînt relativ stabile la coroziune. Relativ la cinetica coroziunii nichelului în atmosferă de oxigen există numeroase lucrări, în schimb asupra cineticii reacţiei nichelului cu clor există puţine indicaţii. În continuarea unor lucrări din acest domeniu, s-a studiat clorurarea nichelului într-un curent de clor-azot, în domeniu de temperatură 650—850°C, urmărindu-se viteza de clorurare, în funcţie de temperatură, de depresiunea parţială a clorului, de viteza curentului şi de lungimea probei de metal. Determinările s-au efectuat cu ajutorul unei balanţe cu spirală de cuarţ, folosindu-se un tub, tot de cuarţ, drept reactor. S-a stabilit că la temperatura de 750°C şi presiunea parţială de clor de 178 torr, constanta vitezei de clorurare este: $k = 1 \cdot 10^{-5}$ g/cm$^2 \cdot s$. La aliaje nichel-crom, coroziunea creşte cu conţinutul de crom. Printr-o prealabilă oxidare a nichelului s-ar putea menţine un strat protector stabil în atmosferă de clor, dacă prin adăugarea de oxigen s-ar menţine constantă grosimea stratului de oxid. Efectul este însă minor. În general, oxidarea prealabilă reduce numai temporar viteza de clorurare a nichelului.

Halfdanarson, J. şi Hauffe, K., Werkstoffe Korrosion, **24**, nr. 1, ian. 1973, p. 8—15.

Mecanismul coroziunii-eroziunii în lichide cu viteză mare de curgere. Tendinţa accentuată pentru viteze din ce în ce mai mari de curgere, cauzată de dezvoltarea rapidă a tehnicii, ridică cerinţe crescînde cu privire la rezistenţa la coroziune a materialelor folosite în industria constructoare de maşini, a tehnicii nucleare şi a industriei chimice.
Autorii au studiat comportarea la coroziune a cuprului, alamei şi fontei în soluţii de NaCl, saturate cu aer (pH = = 6,5—7,5), folosind în acest scop o aparatură cu curgere circulară. S-a constatat că la viteze de curgere lente sau foarte rapide, viteza de coroziune este dependentă de curgere, însă peste o anumită viteză de curgere, critică, acul se localizează cu apariţia eroziunii în punctele de turbulenţă ridicată. Pe bază de măsurători electrochimice s-a putut stabili că viteza de coroziune este determinată de reacţia catodică parţială. Coroziunea prin eroziune pare să fie cauzată de o acţiune comună dintre reacţii electrochimice şi efecte de curgere, şi anume atît de interacţiunile mecanice dintre mediu şi suprafaţa metalului, cît şi de procese din interiorul stratului protector. De aici se trage concluzia importanţei pentru procesul de coroziune prin eroziune, atît a condiţiilor de curgere şi calităţilor suprafeţei, cît şi a tipului şi stabilităţii straturilor protectoare. În final, se discută însemnătatea pentru practică a rezultatelor cercetărilor întreprinse.

Loss, C. şi Heinz, E., Werkstoffe Korrosion, **24**, nr. 1, ian. 1973, p. 38—48.

CHIMIE ANORGANICĂ

Hidrogenarea catalitică a azotului în soluţii. Azotul molecular poate fi redus în soluţii apoase sau alcoolice-apoase pînă la hidrazină şi amoniac cu ajutorul compuşilor de Ti(III), Cr(II), V(II), în prezenţa compuşilor molibdenului şi vanadiului.
Reducerea azotului cu hidrogen este posibilă dacă, iniţial, $TiCl_4$ este redus cu hidrogen la Ti(III) în mediu acid; ulterior, cu adaos de bază şi derivat de molibden, se reduce azotul la hidrazină cu ajutorul compusului titanului trivalent.
Drept catalizatori care activează hidrogenul molecular, s-au utilizat catalizatori de hidrogenare heterogenă şi omogenă (Pt după adaos, Ir/C, Rh/C, $(Ph_3P)_3$, RhCl). Pentru transferul electronilor la molecula de azot s-au utilizat $TiCl_4$ şi $MoCl_5$, în mediu alcoolic, care trec în tetraalcoxititan şi triclorură de molibdenil. Conversia specifică la hidrazină creşte o dată cu creşterea raportului Ti:Mo. Sistemele de catalizatori ai transferului pot fi regenerate de mai multe ori, fără ca activitatea acestora să scadă sensibil.

Abaliaeva, V. V., Denisov, N. T., Hidekeli, M. L. şi Silov, A. E., Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Him, .nr. 1, ian. 1973, p. 196—197.

Oxidarea catalitică a acidului clorhidric. Se studiază comportarea unui amestec 4 HCl-O_2-4 N_2, la 430°C, în prezenţa unei serii de catalizatori prepa raţi prin impregnarea unui suport de 0,8 — 1 mm cu soluţie apoasă a sării metalului studiat. Drept suport au servit gel de silice de diferite tipuri (315 — 425 m^2/g, pori de 11 — 23Å), Supergel I şi II, sticlă poroasă, α- şi γ-argile şi mordenit. Drept element catalitic de bază a servit combinaţia Cu-Ag: promotorii prezintă următoarea secvenţă a activităţii descrescînde Mg (transformarea HCl 90,8%) Ca, Mn, Ce, Tl, Pb, Zn, V, Fe, Cr, Al, Ba, Bi, K, Pt, Be, Th, Ni, Mo şi W (78,2%). La ridicarea conţinutului în cupru, creşte şi conversia acidului clorhidric; Mg şi Ca sînt în acest caz promotorii cei mai activi (99,2—99,3% conversie); o influenţă puternică o are suportul, pentru sistemul catalitic Cu-Ag = Mg 4:1:1 depus pe gel de silice B (315 m^2/g), conversia de 100% scăzînd la 66,3% pe mordenit (500 m^2/g).
Studiul arată că rezultatele termodinamice optime se obţin la 430°C pe catalizatori Cu-Ag-Mg, Cu-Ag-Ca şi Cu—Ag—Ce pe gel de silice B.

Wolf, F., Kreissl, S. şi Sonntag, O., Chem. Tech. (Berlin), **25**, nr. 1, ian. 1973, p. 37—40.

Compoziţia şi stabilitatea termică a fluoaluminaţilor de sodiu. S-a cercetat influenţa concentraţiei soluţiilor de fluorură de aluminiu asupra compoziţiei fluoaluminaţilor de aluminiu obţinuţi prin precipitare din soluţii cu un raport variabil NaF : AlF_3. S-a lucrat la raporturi molare NaF : AlF_3 cuprinse între limite variind între 0,5:1,0 pînă la 4,0:1,0. Faza solidă stabilă, criolită, cu formula 11 NaF·4AlF_3·H_2O se formează în cazul efectuării precipitării din soluţii nesaturate. Din soluţii suprasaturate, precipită fluoaluminaţi cu compoziţii variabile, cuprinse între 1,2 NaF·AlF_3 pînă la 2,2 NaF·AlF_3. Cercetarea termogravimetrică a procesului de descompunere termică a criolitei a arătat că acesta este însoţită de pirohidroliză, avînd drept rezultat formarea fluorurii de sodiu şi a aluminatului de sodiu.

Frolkova, S. A., Dmitrevski, G. E., Macordei, F. V. şi Ciugunov, V. D., Izv. V.U.Z., Him. him. tehn., **16**, nr. 1, 1972, p. 6—8.

Prepararea şi caracterizarea unor pseudohalogeno(metil) germani şi a unor compuşi înrudiţi. În continuarea cercetărilor privind prepararea şi caracterizarea unor halogeno(metil)germani, MeGe H_nX_{3-n} (în care : X = F, Cl, Br, I; n = 0 sau 1 sau 2) s-a investigat sinteza şi analiza vibraţională a unor specii conţinînd grupa $MeGeH_n$, şi anume a unor pseudo(metil) germani, Me, Ge, H_2P_8 şi $MeGePs_3$ (unde Ps = N_3, CN, NCO, NCS) şi $MeGeH_2$ OAc şi Ge $(N_3)_4$. Sinteza mono- şi tripseudohalogeno(metil) germanilor a fost efectuată după metode convenţionale. Produsele obţinute au fost identificate prin masele lor moleculare, spectre de masă, spectre r.m.n. de proton şi reacţii de scindare.

Drake, J. E. şi Hemmings, R. T. Can, J. Chem. **51**, nr. 2, ian. 1973, p. 302—311.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Obţinerea şi cercetarea unor proprietăţi ale siliciurii de fosfor. În sistemul Si-P se cunosc trei compuşi: Si_2P, SiP, SiP_2. Autorii au elaborat o nouă metodă pentru sinteza monosiliciurii de fosfor, SiP, bazată pe reacţia dintre siliciu metalic, sub formă de pulbere, şi fosfor roşu. Reacţia se realizează în vid (10^{-3} torr), la temperatură de 1190—1200°C, timp de 7—8 ore, într-un spaţiu închis. Condensarea produsului obţinut se face în partea rece a aceluiaşi agregat, la temperaturi de circa 500°C. Materialul rezultat, după recristalizare, se prezintă sub formă de cristale rombice, are o temperatură de topire de 1174 ± 5°C şi o lăţime a zonei optice interzise de circa 2 eV.

Ugai, I. A., Miroşnicenko, S. N., Domaşevskaia, E. P. şi Vasilevskaia, M. A., Neorg. Materiali, **9**, nr. 1, ian. 1973, p. 7—9

Obţinerea şi cercetarea structurii peliculelor subţiri de fosfură de indiu. Prin metode roentgenografice, electronografice şi metalografice s-a cercetat structura peliculelor de InP depuse pe suport de GaAs, Ge şi InP. Peliculele de InP s-au obţinut prin reacţii de transport în curent de hidrogen, drept materii prime servind indiul pur şi clorura de fosfor, PCl_3, pură. Condiţiile de lucru au fost: debitul de H_2 trecut prin PCl — 0,2 l/min; temperatura materialului-suport a variat între limitele 540—680°C pentru

GaAs, 480—800°C pentru Ge, şi 500—640°C pentru InP. Vitezele de creştere a peliculelor de InP obţinute au variat între 0,5 şi 5 microni /h. Toate peliculele obţinute au prezentat o compoziţie chimică corespunzătoare compusului InP.
Au fost determinate caracteristicile cristalografice şi electrice ale depunerilor obţinute.

Dzampaev, H. S., Ugai, I. A., Kaveţki, V. S., Gordin, V. L. şi Karelin, B. V., Neorg. Materiali, **9**, nr. 1, ian. 1973, p. 39—41.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Producţia de sulfat de sodiu anhidru ca un exemplu de rezolvare economică a problemei privind cristalizarea în masă. Într-o serie de procese chimice rezultă sulfat de sodiu în soluţie apoasă ca produs secundar. Impurităţile din soluţie şi cerinţele de puritate pentru sulfatul de sodiu implică obţinerea acestuia ca decahidrat (sare Glauber), urmată de topirea pînă la sarea anhidră. După descrierea procedeului uzual, se prezintă un procedeu nou care constă tot în obţinerea sării Glauber prin cristalizare sub vid şi topirea decahidratului. Soluţia mamă din dispozitivul de topire este trecută apoi într-o instalaţie de concentrare prin evaporare în mai multe trepte. Vaporii din ultima treaptă de concentrare prin evaporare sînt folosiţi la încălzirea dispozitivului de topire, ceea ce are drept urmare un consum redus de abur (0,85 t abur/l t sulfat de sodiu). Alte avantaje ale procedeului sînt o simţitoare simplificare a instalaţiei şi o diminuare a depunerilor de cruste; în plus, capacitatea unei instalaţii existente de sulfat de sodiu poate fi mărită cu 66%, fără consum suplimentar de energie.

Messing, Th. şi Wöhlk, W. Chem. Ing. Tech. **45**, nr. 5, febr. 1973, p. 106—109.

Cercetarea tehnologiei de obţinere a carbonatului de potasiu din clorură de potasiu în prezenţa hexametileniminei. A fost elaborată o tehnologie originală de producere a K_2CO_3 din clorură de potasiu în prezenţa hexametileniminei, $(CH_2)_6NH$, pe baza reacţiei:

$$KCl + (CH_2)_6NH + CO_2 + H_2O \rightleftarrows KHCO_3 + (CH_2)_6NH \cdot HCl \quad (1)$$

Bicarbonatul de potasiu, rezultat din reacţia de mai sus, trece prin încălzire în K_2CO_3. Reintroducerea în ciclul de fabricaţie a hexametileniminei se realizează prin tratarea clorhidratului de hexametilenimină, cu lapte de var:

$$2(CH_2)_6NH \cdot HCl + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2(CH_2)_6NH + CaCl_2 + 2H_2O \quad (2)$$

S-a stabilit că în vederea obţinerii unor randamente de peste 90% (faţă de KCl) reacţia (1) trebuie să fie efectuată într-o suspensie de KCl introdusă în soluţie apoasă de hexametilenimină, avînd o concentraţie de 4,65 val/l.
La temperatura de lucru de 20°C, presiunea parţială optimă a CO_2 din gazul de carbonatare este de 1 atm.

Novikov, V. K., Kraşennikov, S. A. şi Sokin, I. N., Izv. Visşh Ucebn. Zavadeni Him. Tehnol. **16**, nr. 1, 1973, p. 87—90.

Cercetări asupra prelucrării carnalitei în prezenţa ureei. Se prezintă rezultatele cercetărilor asupra solubilităţii sărurilor în sistemul format din cinci componente $NaCl\text{-}KCl\text{-}MgCl_2\text{-}CO(NH_2)_2\text{-}H_2O$, precum şi asu-pra procesului de descompunere a carnalitei pure şi a carnalitei de zăcămînt. S-a stabilit experimental raportul optim dintre uree, clorură de magneziu şi apă, care asigură cele mai bune condiţii practice pentru descompunerea carnalitei la rece. Cercetările au dus la concluzia că utilizarea ureei în procesul de descompunere a carnalitei va duce la elaborarea unei tehnologii mai economice pentru obţinerea clorurii de potasiu din carnalită.

Olszewski, W. şi Pieniazek, T., Przem, Chem., **52**, nr. 1, ian. 1973, p. 54—56.

Compoziţia şi stabilitatea termică a fluoaluminaţilor de sodiu. Studierii procesului de formare a fluoaluminaţilor de sodiu din soluţii de fluoruri îi sînt destinate mai multe lucrări.
S-a urmărit confirmarea influenţei concentraţiei soluţiilor iniţiale de fluoruri (în special a fluorurii de aluminiu) asupra compoziţiei fluoaluminaţilor obţinuţi.
Experienţele au fost conduse cu un raport molar $NaF : AlF_3$ variind între 0,5:1,0 şi 4,0:1,0.
Independent de raportul molar al fluorurilor iniţiale, în toate cazurile în care se lucrează cu soluţii nesaturate se formează un fluoauuminat de compoziţie 11 $NaF \cdot 4\ AlF_3 \cdot H_2O$ (criolit).
Formarea fluoaluminaţilor de compoziţie variabilă este favorizată de utilizarea soluţiilor suprasaturate de fluorură de aluminiu.
Pe baza unor măsurători termografice, termogravimetrice şi röentgenografice s-a stabilit că descompunerea fluoaluminatului de sodiu este însoţită de procese de pirohidroliză ducînd la formare de fluorură şi aluminat de sodiu.

Frolkova, S. A., Dmitrevşkii, G. E., Makordei, F. V. şi Ciugunov, V. D., Him i Him. Tehnol., **16**, nr. 1, ian. 1973, p. 6—8.

CHIMIE ORGANICĂ

Proprietăţile acide ale grupării amino. Se face o sinteză a informaţiilor de literatură referitoare la proprietăţile acide ale grupei amino primare legate de un atom de carbon.
În lucrare sînt discutate aminele aromatice, alifatice superioare şi cele heterociclice, precum şi amidele acizilor şi amidinele. Nu se prezintă compuşi în care gruparea aminică este legată de alţi atomi decît cel de carbon (hidrazine — haloamine etc.).
Datele privind proprietăţile acide ale aminelor secundare sînt interpretate selectiv.
În prima parte a lucrării se discută aciditatea legăturii N—H din diferiţi compuşi aminici şi metodele de obţinere a N-anionilor. Partea a doua este destinată proprietăţilor fizice şi chimice ale sărurilor metalice ale aminelor, precum şi utilizării acestora în sinteza organică.

* * * Uspehii Him., **42**, nr. 1, ian. 1973, p. 65—101.

Influenţa solventului asupra orientării în procesul de sulfonare a toluenului cu acid sulfuric. S-a cercetat pentru prima oară influenţa pe care o exercită natura solventului folosit asupra modului de orientare a produselor rezultate în urma procesului de sulfonare a toluenului cu acid sulfuric în mediu de nitrobenzen. S-a stabilit că la temperatura de 25°C conţinutul de izomer *orto* variază între 4,2 şi 42% pentru variaţii de concentraţii a acidului sulfuric cuprinse între 0,2 şi 9,1 mol/kg. Conţinutul de izomeri *para* şi *meta* variază, corespunzător, între 95,1 şi 55,1 şi 0,7 şi 2,9%. Determinarea orientării produselor de reacţie s-a făcut prin metode cromatografice, cu o eroare de maximum 0,5% absolute. Variaţiile în ceea ce priveşte orientarea produselor se pot explica prin apariţia efectelor de solvatare în decursul procesului de sulfonare.

Kaciurin, O. I. şi Zaraiski, A. P., Ucr. Him. J., **39**, nr. 1, ian. 1973, p. 12—16.

Diselenofosfaţii organici şi unele proprietăţi chimice ale acestora. Sinteza unei serii de diselenofosfaţi organici s-a bazat pe reacţia dintre hemipentaseleniura de fosfor (P_2Se_5) cu fenolul şi unii alcooli parafinici. Hemipentaseleniura de fosfor s-a obţinut prin sinteză directă dintr-un amestec stoichiometric de seleniu şi fosfor, care s-a încălzit în atmosferă inertă, pînă la obţinerea unei topituri omogene. Prin reacţia compusului obţinut cu substanţele organice arătate, urmată de tratarea compuşilor rezultaţi cu K_2CO_3 sau KOH, se obţin sărurile de potasiu ale acizilor O,-dialchil-selenofosforici. Se prezintă modul de lucru şi se indică principalele caracteristici ale diselenofosfaţilor organici sintetizaţi.

Zemleanski, N. I., Gorak, R. D. şi Kolodii, I. I., Ucr. Him. J., **39**, nr. 1, ian. 1973, p. 68—72.

O nouă metodă de adiţie a aldehidelor la duble legături active. Este descrisă o metodă care poate căpăta caracter preparativ de adiţie a aldehidelor la esteri ai acizilor carboxilici α,β-nesaturaţi, cetone şi nitrili, ca obţinerea de esteri ai acizilor γ-cetocarboxilici, γ-dicetone, respectiv γ-cetonitrili. Reacţia se efectuează la 35°C în dizolvanţi polari (dimetilsulfoxid, dimetilformamidă), în prezenţă de cantităţi echimoleculare de ioni de cianură. Prelucrarea se face prin tratare cu apă şi extracţie cu cloroform. Randamentele sînt de 70—90% (benzaldehidă, *p*-clorbenzaldehidă cu acrilonitril) şi 30—35% (aceleaşi aldehide cu ester maleic, de exemplu. Metoda poate fi aplicată şi la aldehide alifatice şi heterociclice.

Stetter, H. şi Schreckenberg, M., Angew. Chem. **85**, nr. 2, ian. 1973, p. 89.

Alchilaera fenolilor şi eterilor acestora în prezenţă de cantităţi mici de catalizator. Benzilarea şi cicloalchilarea 4-clorfenolului şi 4-cloranisolului. În conti-

nuarea studierii reacţiilor de alchilare a fenolilor şi eterilor acestora în prezenţă de cantităţi catalitice de acizi protici şi aprotici, s-a studiat condensarea 4-clorfenolului şi 4-cloranisolului cu clorură de benzil, clorciclohexan şi clorciclopentan, în prezenţă de cantităţi mici ($1{,}3\cdot10^{-5}$ — $2{,}6\cdot10^{-4}$) de săruri metalice ($FeCl_3\cdot12H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3\cdot ZnSO_4$, $SnCl_2\cdot2H_2O$, $SnCl_4\cdot5H_2O$, $FePO_4$, $FeSO_4\cdot7H_2O$).
S-a studiat în detaliu reacţia 4-clorfenolului cu clorură de benzil. Funcţie de catalizatorul utilizat, separarea acidului clorhidric are loc la diferite temperaturi.
Produsele principale ale reacţiei- derivaţi mono- şi di-alchil substituiţi- s-au obţinut cu randamente de 72—73,6% şi, respectiv, 8—18,4%. Şi în cazul celorlalte alchilări, randamentele obţinute au fost mari (53—81,4%).

Abdurasuleva, A. R., Ahmedov, K. N. şi Turaeva, M. K., J. Org. Him., **9**, nr. 1, ian. 1973, p. 132—135.

Influenţa naturii catalizatorului asupra reacţiei de alchilare a toluenului cu olefine. S-a urmărit stabilirea influenţei adaosurilor de cloruri ai metalelor tranziţionale (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ta, Ti, W), folosiţi drept componente ale complexului catalitic cu $(C_2H_5)AlCl_2$, asupra activităţii acestuia din urmă în reacţia de alchilare a toluenului cu propenă şi izobutenă.
În cazul reacţiei toluenului cu propena, ca principale produse de reacţie s-au obţinut cimen, metildiizopropilbenzen, metiltriizopropilbenzen, iar la alchilare cu izobutilena, metilizobutil şi metildiizobutil benzen şi oligomeri ai izobutenei.
Gradul de transformare a toluenului a fost, funcţie de clorura folosită, pentru prima reacţie 42,8—89,9%, iar pentru cea de a doua, 14—49,9%.
Rezultatele obţinute au arătat posibilitatea utilizării, drept catalizator efectiv de alchilare cu propenă, a sistemului diclorură de etilaluminiu — cloruri de Ti, Nb şi Ni, iar în cazul folosirii izobutenei, ca agent de alchilare cea mai eficientă a fost clorura de W.
S-a stabilit că activitatea catalitică a complexului $(C_2H_5)AlCl_2$ în reacţiile studiate este de 1,5—3 ori mai mare ca cea a clorurii de aluminiu.

Korneev, N. N., Popov, A. F. şi Soloviev, G. S., Him. Promişl., nr. 1, ian. 1973, p. 7—9.

Studierea mecanismului hidrogenării catalitice a cetonelor α,β-nesaturate. Pînă în prezent nu s-a elucidat în întregime modul în care are loc hidrogenarea legăturii C=C din cetonele α,β-nesaturate, care poate decurge prin adiţia hidrogenului la dubla legătură sau prin adiţia în poziţiile 1,4 ale sistemului enolic, urmată de izomerizarea rapidă a alcoolului vinilic la cetona saturată.
Pentru elucidarea mecanismului acestei reacţii s-a folosit metoda schimbului deuteric.
La hidrogenarea cetonei nesaturate (metilvinilcetonă şi oxidul de mesitil), folosind drept catalizator Ni-Raney şi Pd depus pe cărbune, în mediu de CH_3OD, hidrogenul grupării hidroxil al enolului format este înlocuit cu deuteriu, care, în procesul de transpoziţie, migrează la atomul de carbon din poziţia α. Prin metoda folosită s-a putut stabili formarea în procesul de hidrogenare a unui enol instabil, dovedindu-se astfel că hidrogenarea are loc cel puţin parţial prin adiţia 1,4 a hidrogenului.
Se prezintă schema mecanismului de reacţie propus.

Freidlin, L. H., Gvinter, L. I., Zamureenko, V. A., Suhobov, A. A. şi Kustanovici, I. M., J. Org. Him., **9**, nr. 1, ian. 1973, p. 3—6.

Un nou catalizator eficient pentru reducerea omogenă a olefinelor cu acid formic. În prezenţă de complecşi ai metalelor tranziţionale, acidul formic reduce olefinele şi acetilenele la hidrocarburile saturate corespunzătoare.
Se prezintă rezultatele obţinute la folosirea complexului $(Ph_3P)_3RuHCl$ în reducerea unor olefine (1-hexenă, 1-heptenă, 1-octenă, ciclohexenă, metilciclohexenă, α-metilstiren). Catalizatorul este deosebit de selectiv, reducerea *n*-1-alchenelor avînd loc cu viteză mare şi cantitativ la temperatura de 20°C, în timp ce olefinele di- şi trisubstituite nu sînt reduse aproape de loc. Complexul de ruteniu este un bun catalizator şi al descompunerii acidului formic la H_2 şi CO_2.
Cel mai bun dizolvant pentru reacţiile de reducere studiate este dimetilformamidă, dar prezenţa sa nu este suficientă pentru ca reducerea să aibă loc. Prin folosirea DCOOH în locul acidului formic s-a dovedit că donoul de hidrogen este acidul formic şi nu dimetilformamida.

Kolomnikov, I. S., Koreşkov, I. D., Kukolev, V. P., Mosin, V. A. şi Volipin, M. E., Izv. Akad. Nauk, Ser Him., nr. 1, ian. 1973, p. 175—176.

Sinteza fluorurii de vinil prin hidrofluorurarea catalitică a acetilenei. Hidrofluorurarea catalitică a acetilenei este una din principalele metode de sinteză a fluorurii de vinil.
A fost studiată activitatea unor catalizatori noi, formaţi din două componente şi obţinuţi prin depunerea TiO_2 CdO şi $Cd(BF_4)_2$ pe γ-Al_2O_3, în reacţia de hidrofluorurare a acetilenei în intervalul de temperatură 250—350°C.
Sînt prezentate rezultatele obţinute la hidrofluorurare folosind drept catalizator γ-Al_2O_3 singur şi catalizatori formaţi din două componente (10% TiO_2, 10% CdO şi 10% $Cd(BF_4)_2$, depus pe γ-Al_2O_3). Cel mai eficient din catalizatorii folosiţi, avînd o activitate şi selectivitate ridicată, s-a dovedit a fi sistemul $Cd(BF_4)_2/\gamma$-Al_2O_3. În acest caz s-au obţinut concentraţii ale fluorurii de vinil în produsul de reacţie de 92,5%, 1,1-difluoetanul fiind în concentraţie de 6,5%, iar acetilena nereacţionată 0,8%.
Urmărindu-se influenţa cantităţii de $Cd(BF_4)_2$ (4—10%) din catalizator asupra reacţiei de hidrofluorurare a acetilenei s-a stabilit ca concentraţie optimă a $Cd(BF_4)_2$ este 10%.

Usmanov, H. O. Iulcibaev, A. A., Sirlibaev, T. I. şi Saparniiazov, T. V., Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 1, ian. 1973, p. 77—79.

Prepararea şi caracterizarea unor dibenzo-*p*-dioxine clorurate. S-a constatat că derivaţii cloruraţi ai dibenzo-*p*-dioxinei sînt, în general, solubili în alimentele pentru păsări şi nebiodegradabili avînd tendinţă să se concentreze unii dintre ei fiind toxici şi chiar cancerigeni.
În scopul stabilirii unei metodologii analitice a unor dibenzo-*p*-dioxinei clorurate şi în vederea unor studii toxicologige au fost sintetizate 13 dibenzo-*p*-dioxine clorurate, cu unu pînă la opt atomi de clor în moleculă. Sînt prezentate sintezele, randamentele şi purităţile acestor compuşi, proprietăţile lor fizice şi chimice, precum şi stabilitatea. În continuare sînt discutate proprietăţile lor spectrale (spectrele în infraroşu, ultraviolet, de rezonanţă magnetică nucleară şi de fosforescenţă) în funcţie de structura moleculară.

Pohland, A. E. şi Yang, G. C. J. Agr. Food. Chem . **20**, nr. 6 noiemb.—dec. 1972, p. 1 093—1 099.

COLORANŢI

Sinteza în fază solidă a ftalocianinelor metalice pe bază de ftalocianină liberă. S-a stabilit mersul reacţiei formării de complecşi între sărurile metalelor (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) în soluţie apoasă şi faza solidă a ftalocianinei:

$$H_2Pc_{solid} + M(H_2O)_6^{2+} \rightarrow MPc_{solid} + 2H^+_{hidrol.}$$

Randamentul maxim în ftalocianină (CuPc) este de circa 70% şi nu este dependentă de durata reacţiei (0,17—30 ore) şi temperatură (20—80°C). Randamentele mult mai scăzute în ZnPc (4%), CoPc şi NiPc (2%) se explică prin structura sferei de coordinaţie în cazul Zn^{2+}, Co^{2+} şi Ni^{2+}.
Reacţia este puternic frînată în mediu acid, probabil ca urmare a participării ionilor de hidroxoniu în reacţia acid — bază cu centrii de coordinaţie a ftalocianinei.
Sînt prezentate cîteva consideraţii referitoare la mecanismul de reacţie.
Obţinerea complecşilor ftalocianinei în fază solidă este pusă în seama sintezei orientate a complecşilor polimetalici ai ftalocianinei polimerizate.

Berezin, B. D. şi Şormanova, L. P., Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 1, ian. 1973, p. 121—124.

Alegerea unor coloranţi adecvaţi pentru obţinerea pe cale fotochimică, a unor combinaţii lemn-material plastic. Problema alegerii unor coloranţi adecvaţi pentru colorare care, împreună cu monomerii sînt introduşi în lemn în decursul procesului de impregnare, este pînă în prezent puţin cunoscută.
Efectuîndu-se încercări de iradiere cu raze γ a unor soluţii de circa 40 de coloranţi în metacrilat de metil şi un amestec de metacrilat de metil- acrilonitril (70—30) s-a constatat o inhibare a polimerizării monomerului de către colorant, mai

intensă în cazul metacrilatului de metil. Coloranții pe bază de complecși metalici organici, manifestă în ambele cazuri o acțiune inhibitoare mai puțin intensă decît coloranții azoici, antrachinonici sau bazici. Aceşti coloranți, cu o singură excepție, dau bune rezultate la obținerea unor probe colorate de lemn-material plastic.

Proksch, E. Allg. Prak. Chem. **24**, nr. 1–2, ian.–febr. 1973, p. 14–16.

MEDICAMENTE

Obținerea și proprietățile chimice ale sulfaguanolului. S-a căutat să se găsească o serie de combinații din seria N-(2-oxazolilamidino-sulfanilamide) care să prezinte avantajul unei grupe amino libere ca și sulfaguanidina, dar să fie mai puțin rezorbite și să manifeste o activitate mai accentuată. Sînt descrise sinteza și proprietățile chimice ale unor asemenea substanțe. S-a constatat că noua sulfamidă N' [(4,5-dimetil-2-oxazolil)amidino]-sulfanilamida (Sulfaguanol, Enterocura), are o bună activitate față de germeni gram-pozitivi și gram negativi.

Loop, W. și Kohlmann, F. W., Arzneim.-Forsch. (Drug Res.), **23**, nr. 2, febr. 1973, p. 171–172.

Activitatea antimicrobiană a unor 7-nitro- și 7-amino-dialchilaminometil-8-hidroxichinoline. În cursul cercetărilor asupra unor derivați ai 8-hidroxichinolinei s-a constatat că 7-nitro-8-hidroxichinolina (I) manifestă proprietăți antibacteriene și antifungicide. Ca urmare, au fost sintetizați cîțiva noi derivați ai 8-hidroxichinolinei, și anume 7-nitro- și 7-amino-5-dialchilaminometil-8-hidroxichinoline, cărora li s-a cercetat activitatea antibacteriană și antifungicidă, în vitro, în comparație cu (I). S-a constatat că toți aceşti compuși au față de bacterii și ciuperci o acțiune mai slabă decît (I),; toți 7-amino-derivații au acțiune antibacteriană comparabilă cu cea a 7-nitro-derivații corespunzători, însă sînt mai puțin activi față de ciuperci.

Nardi, D., Massarani, E., Tajana, A., și Degen, L. Arzeim. Forsch (Drug Res.), **23**, febr., 1973, p. 285–286.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Metodă de separare prin extracție a hidroperoxidului de cimen concentrat. S-a studiat extracția hidroperoxidului de cimen (HPC) din soluția alcalină cu dizolvanți organici: tetraclorură de carbon, ciclohexan toluen, acetat de etil, eter etilic și eter izopropilic. Experimentările au fost efectuate la 20°C cu o soluție de hidroxid conținînd 4% HPC, raportul hidroxid: agent de extracție fiind de 1.

Singurii dizolvanți eficienți s-au dovedit a fi eterii, eterul izopropilic, datorită volatilității mai reduse și solubilității în apă mai scăzute, prezentînd un interes deosebit.

Temperatura optimă de extracție a fost de 20°C cînd gradul de extracție a fost de 0,88, iar îndepărtarea HPC de 98,3%. Pentru cei doi eteri, la extracție, este posibilă atingerea unei concentrații 30—32% hidroperoxid de cimen în dizolvant. Cantitatea de dizolvant depinde de regimul de extracție. În condiții optime, îndepărtarea a 99% din HPC este realizabilă la o extracție în contracurent în trei trepte.

Harlampovici, G. D., Șub, G. A. și Orlova, O. S., J. Prikl. Him., **46**, nr. 1, ian. 1973, p. 118–121.

Influența oxidului de carbon asupra purificării fracției etan-etilenă de acetilenă. Cel mai răspîndit mijloc de purificare industrială de acetilenă a fracției etan-etilenă a gazului de piroliză este hidrogenarea pe catalizatori de Pd/suport.

Experimentările de laborator efectuate pe doi catalizatori de hidrogenare atît în cazul unui amestec sintetic, cît și în cazul fracției etan-etilenă, în condiții identice cu cele industriale (presiunea = 20 atm; temperatura = 80—140°C), nu au dus la obținerea unui conținut în acetilenă admisibil (max. 5—10 p.p.m.).

În condițiile industriale, fracția etan-etilenă se hidrogenează cu hidrogen avînd un conținut de 0,2—0,6% CO, conținutul în acetilenă după reacție fiind în limitele admisibile.

Pentru verificare, fracția etan-etilenă și amestecul sintetic au fost supuse hidrogenării cu adaos de oxid de carbon. Pe ambii catalizatori, transformarea acetilenei a fost totală, în cazul primului catalizator fiind nevoie de temperaturi și concentrații ale oxidului de carbon mai mici ca în cazul celui de al doilea (110°C față de 140°C și 50 p.p.m. față de 450 p.p.m.).

Menșikov, V. A., Aerov, M. E. și Falcovici, I. G., Him. Promîșl., nr. 1, ian. 1973, p. 21–22.

Descompunerea acetilenelor C_4 și extracția butadienei. Fracțiunile C_4 obținute prin cracarea, în prezență de vapori de apă, a unor fracțiuni petroliere (sau prin dehidrogenarea catalitică a *n*-butanului sau *n*-butenei) conțin de regulă pe lîngă 1,3-butadienă și alte hidrocarburi C_4, ca: *n*-butan, izobutan, *n*-butenă, izobutenă, *trans*-și *cis*-2-butene, etilacetilenă, vinilacetilenă, hidrocarburi C_3, ca: propenă, propadienă metilacetilenă, precum și hidrocarburi C_5. Extragerea butadienei din asemenea fracțiuni se face în instalații anumite prin îmbogățirea în acetilene C_4. După procedeul BASF, această îmbogățire se face la presiuni de 1,2—1,4 bar. Solventul selectiv este *n*-metilpirilidonă. Alte procedee folosesc presiuni mai mari. S-au efectuat încercări pentru descompunerea acetilenelor C_4, la diferite presiuni și temperaturi de aprindere, folosindu-se ca sursă de aprindere, în cele mai multe cazuri, o sîrmă de platină. Sînt discutate influențele presiunii, temperaturii și sursei de aprindere asupra concentrației limite a vinilacetilenei. S-a constatat că concentrația maximă de vinilacetilenă depinde de presiunea parțială.

Ritzert, G. și Berthold, W., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 3, febr. 1973, p. 131–135.

PETROCHIMIE

Situația fabricării propilenoxidului. După 1960, producția propilenoxidului a crescut în S.U.A. cu 14—15% pe an. Folosirea sa la obținerea propilenglicolului și a polieterilor pentru poliuretani face ca pînă în 1975 să se prevadă o producție de circa 1 mil. t., în valoare de 160 mil $, prețul scăzînd de la 14 ¢/lb, în 1960, la circa 8 ¢/lb în 1975. În acest context sînt analizate procedeele de fabricație: prin intermediul propilenclorhidrinei, prin oxidarea directă a propenei sau prin oxidarea indirectă cu hidroperoxizi (materii prime acetaldehidă, izobutan, etilbenzen, izopentan, izopropanol). Sînt prezentate schemele instalațiilor și variabilele principale ale procedeelor prin epoxidare (catalizatori, dizolvanți, temperatură etc.). Este analizată situația economică, arătîndu-se că dacă în prezent se folosește procedeul clorhidrinării — deoarece se utilizează vechile instalații pentru etilenoxid — noile instalații construite sau în curs de construcție vor fi aproape în exclusivitate bazate pe oxidarea indirectă. Sînt analizate în detaliu piața și economia propilenoxidului în S.U.A. și tendințele mondiale: creșterea pieții, păstrarea principalilor consumatori, deplasarea tehnologiei spre oxidare, cu eventuala închidere a instalațiilor mici pe bază de clorhidrină.

Stobaugh, R. B., Calarco, V. A., Morris, R. A. și Stroud, L. W., Hydrocarbon Process., **52**, nr. 1, ian. 1973, p. 99–108.

LACURI ȘI VOPSELE

Comportarea unor filme din dispersii de materiale plastice, nepigmentate, față de acțiunea apei. Dispersiile de materiale plastice sînt prelucrate, de regulă, pentru filme. Acestea sînt mai mult sau mai puțin sensibile față de acțiunea apei, funcție de conținutul în emulgatori, substanțe auxiliare și electroliții din apă. Prin ședere în apă, primesc apa și devin albe. Cantitatea de apă acceptată într-un timp anumit, precum și viteza cu care se albesc, sînt în practică, o măsură a rezistenței față de apă a unui film de dispersie.

Întrucît diferitele studii întreprinse nu au dat rezultate concordante cu privire la comportarea în apă a unor filme de dispersie, s-au cercetat capacitatea de a accepta apă, precum și albirea unor filme din dispersii apoase pe bază de acrilat de butil/stiren și butadienă/stiren, în funcție de condițiile de investigații, compoziția produsului de polimerizare și sistemul auxiliar al dispersiilor. S-a constatat că dintre parametrii, influență preponderentă au: grosimea filmului, temperatura, *p*H-ul și conținutul de electroliți din apă. Grupele carboxil neutralizate măresc acceptarea apei în special în primele zile de menținerea filmului în apă. Monomerii auxiliari, neionogeni, hidrofili, își manifestă influența după un timp mai îndelungat. Filmele moi acceptă apa mai ușor decît cele tari. Albirea filmelor se face mai repede în domeniul alcalin de *p*H, decît în cel acid. Ea nu pare să fie influențată de compoziția produsului de polimerizare, ci de conținutul în emul-

gator şi de mărimea particulelor dispersiilor. Parametrii care influenţează acceptarea de apă nu sînt toţi identici cu cei care influenţează înălbirea: un parametru comun este conţinutul în emulgator.

Lamprecht, I., Farbe Lack. **79**, nr. 3, mart. 1973, p. 209—213.

CHIMIA ANALITICĂ

Izotachoforeza. Se prezintă o nouă metodă modernă aplicată în chimia analitică — izotachoforeza — care constituie o variantă a metodelor analitice bazate pe electroforeză. Analiza izotachoforetică se bazează pe separarea ionilor aflaţi în proba analizată în funcţie de mobilităţile lor ionice. Se descrie aparatura necesară pentru aplicarea metodei şi modul de lucru folosit. Metoda propusă, caracterizată printr-o mare rapiditate, poate fi aplicată pentru analiza tuturor substanţelor ionice, aflate atît în medii apoase, cît şi în medii neapoase.

Everarets, F. M., Chemicke Listy, **67**, nr. 1, 1973, p. 9—118.

Identificarea impurităţilor din 3-metil-1-hexanol prin spectrometrie de masă — cromatografie. Folosită la sinteza plastifianţilor pentru mase plastice policlorvinilice, 3-metil-1-hexanolul conţine o serie de impurităţi a căror identificare, prin cromatografie de gaz este imposibilă deoarece nu se dispune de etaloane.

S-a recurs la folosirea unei metode combinate cromatografică — spectrometrică de masă.

Sînt prezentate: condiţiile de lucru, cromatograma 3-metil-1-hexanolului, spectrele de masă corespunzătoare impurităţilor care apar pe cromatogramă.

Metoda propusă de identificare a alcoolilor necunoscuţi permite obţinerea unor informaţii preliminare preţioase privind structura alcoolilor studiaţi în absenţa unor spectre de masă tabelate.

S-a stabilit că cele două impurităţi din 3-metil-1-hexanol sînt: 2-izopropil-1-butanol şi 2,4-dimetil-1-pentanol.

Alexandrov, A. N., Rabinovici, A. S., Skop, S. L. şi Gorbaceva, S. A., J. Prikl. Him., **46**, nr. 1, ian. 1973, p. 156—159.

Analiza oxizilor de azot prin cromatografie de gaze. II. Analiza de NO_2 prin reacţie — cromatografie de gaze. Dificultăţile ivite la analiza prin cromatografie de gaze a oxizilor de azot, în special în cazul NO_2, a condus pe mulţi autori să apeleze la procedee de reacţie — cromatografie de gaze. Printr-o reacţie chimică, care are loc pe una din coloanele de separare NO_2 este trecut într-o combinaţie adecvată, care apoi se determină prin cromatografia de gaze. Procedeele cunoscute prezintă, însă, dezavantajul că permit efectuarea analizei de NO_2 numai în amestecuri, alcătuite predominant din gaze inerte. În afară de aceasta, rezultă două produse de reacţie care conţin azot, dintre care însă numai NO ajunge în detector.

În scopul de a găsi o reacţie nouă adecvată, autorii au studiat reacţia dintre NO_2 cu diferiţi compuşi organo-fosforici, în special fosfine şi fosfiţi. S-a constatat că cu trifenilfosfit, reacţia are loc stoichiometric cu formarea de NO. Sînt descrise condiţiile de reacţie şi aplicarea reacţiei la analiza NO_2 din amestecuri.

Döring, C. E., Geyer, R. şi Röske, P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **75**, (2), 1973, p. 89—98.

Determinarea semicantitativă a conţinutului de hidrogen sulfurat în aer. A fost pusă la punct o metodă semicantitativă pentru determinarea hidrogenului sulfurat în aer, în concentraţii pînă la 10^{-9}g/l. Metoda se bazează pe utilizarea unor tuburi umplute cu un complex de azotat de argint şi cianură de potasiu, depus pe un suport de silicagel. Concentraţiile mai mari de H_2S (de peste 10^{-6} g/l) se determină prin măsurarea lăţimii benzii colorate, formate în tubul de detectare. Concentraţiile mai mici (de ordinul a 10^{-9}g/l) se determină prin calcul în funcţie de cantitatea de aer impurificat cu H_2S care trebuie trecută prin tubul de detectare pînă la apariţia coloraţiei caracteristice.

Stepánkova, K. şi Juránek, J., Chem. Prům., **23(48)**, nr. 1, ian. 1973 p. 36—38.

Noi reacţii chimiluminiscente ale luminolului în prezenţa sărurilor de vanadiu. Au fost descoperite noi reacţii care permit identificarea compuşilor vanadiului pe baza unor reacţii de chimiluminiscenţă cu luminolul, şi anume: oxidarea luminolului cu periodaţi în prezenţa ionului V^{5+} şi oxidarea directă a luminolului cu un amestec de vanadat, fosfat şi molibdat (sau wolframat). Sensibilitatea determinării este de ordinul a 0,005—0,01 μg V^{4+} sau V^{5+} în 1 ml soluţie. Pentru determinarea cantitativă a ionului V^{4+} se poate utiliza reacţia luminol — apă oxigenată, a cărei sensibilitate este de ordinul a 0,01 μg V^{4+}/ml.

Pilipenko, A. T., Mitropolitskaia, E. V. şi Lukovskaia, N. M., Ucr. Him. J., **39**, nr. 1, ian. 1973, p. 73—75.

Identificarea „microcristalinităţii" celulozelor prin analiza termo-diferenţială. Comparaţie cu comportarea ei la comprimare. De ani de zile se foloseşte celuloza microcristalină în industria farmaceutică la tabletare atît datorită enormei ei plasticităţi, cît şi bunei ei capacităţi la gonflare în mediul apos. Ea imprimă tabletelor o bună stabilitate ceea ce nu reuşeşte în aceeaşi măsură celuloza pulverizată simplu.

Cu ajutorul analizei termo-diferenţiale a fost posibilă identificarea cristalinităţii celulozelor microcristaline. S-a constatat la diagramele analizei termo-diferenţiale că la încălzire pînă la 125°C, toate celulozele manifestă o creştere continuă, lentă, provenită de la apa eliberată; în domeniul de temperatură 300—350°C la celulozele microcristaline se observă o netă transformare endotermă, pe cînd la celuloza măcinată, numai o undă foarte slabă. Ca atare metoda propusă pare să fie adecvată pentru diferenţierea celulozelor microcristaline de cele obişnuite.

Voege, H., Pharm, Ind., **35**, nr. 2, febr. 1973, p. 78—79.

DIVERSE

Conducerea întreprinderilor chimico-tehnologice (după exemplul fabricării clorurii de vinil). Pentru majoritatea întreprinderilor chimico-tehnologice, indicatorul de bază al eficacităţii tehnico-economice este beneficiul, care determină rentabilitatea maximă a producţiei. Se prezintă metodica de conducere a întreprinderilor chimico-tehnologice după criterii tehnico-economice folosind ca exemplu fabricarea clorurii de vinil.

Se indică modul de calcul al beneficiului integral într-un inter val de timp; al parametrilor conducerii procesului; al încărcării reactorului raportată la dicloretan şi temperatura produsului la ieşirea din reactor al cantităţii de clorură de vinil obţinută, gradul de conversie al dicloretanului preţul de cost pierderi prevăzute (C_K).

Se prezintă schema instalaţiei de obţinere a clorurii de vinil pentru care se fac calculele menţionate şi se dau valorile mărimilor calculate pentru temperatura produsului la ieşire din reactor de 380—450°C, dependenţa indicatorilor tehnico-economici de consumul de materie primă. După metodica propusă, se calculează regimurile directoare ale fabricării clorurii de vinil din condiţiile productivităţii maxime la o stabilizare constantă şi regim optim de conducere.

Antonov, V. N., şi Aronovici, V. V. Him. Promîşl., nr. 1, ian. 1973, p. 57—60.

Situaţia actuală şi perspective în chimia plasmei. Se prezintă posibilităţile actuale de utilizare şi direcţiile de cercetare privind efectuarea unor procese chimice în plasmă de temperatură joasă. Se prezintă condiţiile tehnologice optime pentru efectuarea următoarelor procese în plasmă: obţinerea dicianului, a acidului cianhidric, a fluorurilor de carbon (CF_4, C_2F_4, C_2F_6), a fluorurilor de azot (NF_3, N_2F_4, N_2F_2), a oxifluorurilor (O_2F_2, O_3F_2, O_4F_2, O_5F_2, O_6F_2) a fluorurilor gazelor nobile (XeF_2, XeF_4, XeF_6); oxidarea metanului. Se descriu succesiunea generală a etapelor tehnologice şi modul de separare a produselor finite.

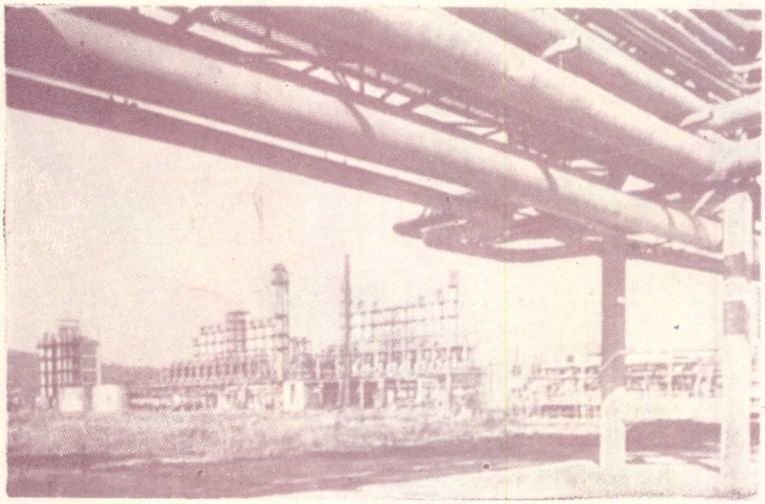
Szymanski, A., Przem. Chem., **52**, nr. 1, ian. 1973, p. 20—25.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere; Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar pe anul 1973 conform aprobării D.P.D.P. nr. 137/7369/1972

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133 — 135, Bucureşti

Index 4 4304

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE RAFINĂRII ŞI PETROCHIMIE — PLOIEŞTI



CAROM® 1500

Anvelope de orice tip, benzi de rulare, benzi transportoare, curele de transmisie, furtunuri, articole tehnice presate şi profilate, încălţăminte, talpă, plăci etc.

Acest tip de cauciuc sintetic are o mare rezistenţă la abraziune şi proprietăţi fizice excelente.

CAROM® 1502

Benzi de rulare, anvelope pentru scutere şi biciclete, articole tehnice negre şi colorate, articole sanitare, ţesături cauciucate, covoraşe, încălţăminte şi alte articole care necesită rezistenţă bună la abraziune.

CAROM® 1507

Bunuri de larg consum, în special încălţăminte.

CAROM® 1712

Anvelope pentru automobile, tractoare, motociclete, benzi transportoare, articole tehnice, încălţăminte etc.

CAROM

COMBINATUL PETROCHIMIC BORZEŞTI

MUNICIPIUL GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ
JUDEŢUL BACĂU

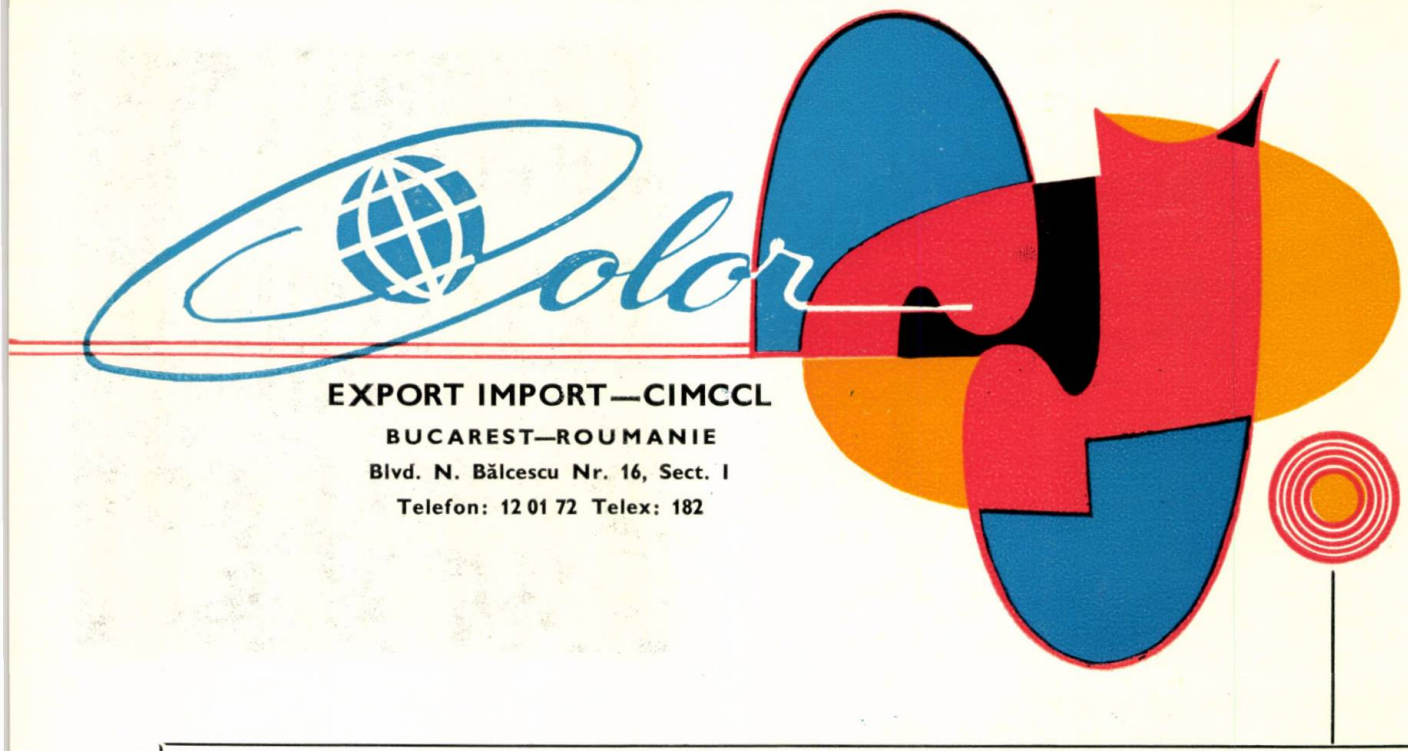
produce:

CAUCIUC SINTETIC

Cauciucul fabricat la Uzina de cauciuc sintetic se livrează sub formă de baloţi în greutate de 25 kg înveliţi într-o folie de polietilenă, miscibilă cu cauciucul la temperatura de 110°C şi ambalaţi în saci de hîrtie din 4 foi lipite.

Pentru transportul maritim baloţii se reambalează în saci textili.

La cerere, baloţii ambalaţi în polietilenă se pot livra în paleţi.



EXPORT IMPORT—CIMCCL
BUCAREST—ROUMANIE
Blvd. N. Bălcescu Nr. 16, Sect. 1
Telefon: 12 01 72 Telex: 182

NOMENCLATEUR POUR EXPORTATION

PEINTURES, VERNIS, RESINES

1. Peinture de fond soluble dans l'eau
2. Peinture de fond anti-corrosive séchant au four
3. Peinture de fond anti-corrosive séchant à l'air
4. Peintures intermediaires et sealers
5. Peinture — émail pour la méthode electrostatique
6. Peinture — émail d'entretien, de réparation et de re-peinturage
7. Polilac, émaux alkydes séchant-à-l'air
8. Romcolor, peintures — émaux aux résines alkydes
9. Emaux perchlore vinyliques
10. Emaux à base de chlorecaoutchouc
11. Novolin, peintures — émaux à la nitrocellulose
12. Linoxin, peintures à base d'huile
13. Laques polyesters nonsaturés por meubles
14. Peintures vinyliques en dispersion
15. Divers diluants
16. Stabilisateurs
17. Résines alkydes
18. Résines phénoliques
19. Résines polyesters nonsaturés
20. Résines urée — formaldéhyde non plastifiées
21. Résines mélamine — formaldéhyde non plastifiées (Melarom)

PRODUITS PHARMACEUTIQUES DE SYNTHESE

1. Acide salicylique pharmaceutique BP 68
2. Acide salicylique pharmaceutique nonvolumineux
3. Acide acétyl salicylique
4. Benzoate de soude

PIGMENTS INORGANIQUES

1. Tetraoxychromate de zinc
2. Chromate de zinc
3. Bleu de fer
4. Oxyde noir
5. Oxyde de fer rouge
6. Vert de chrome

INSECTICIDES ORGANO-PHOSPHORIQUES

1. Carbetox
2. Fosfotox
3. Sintox

PLASTIFIANTS

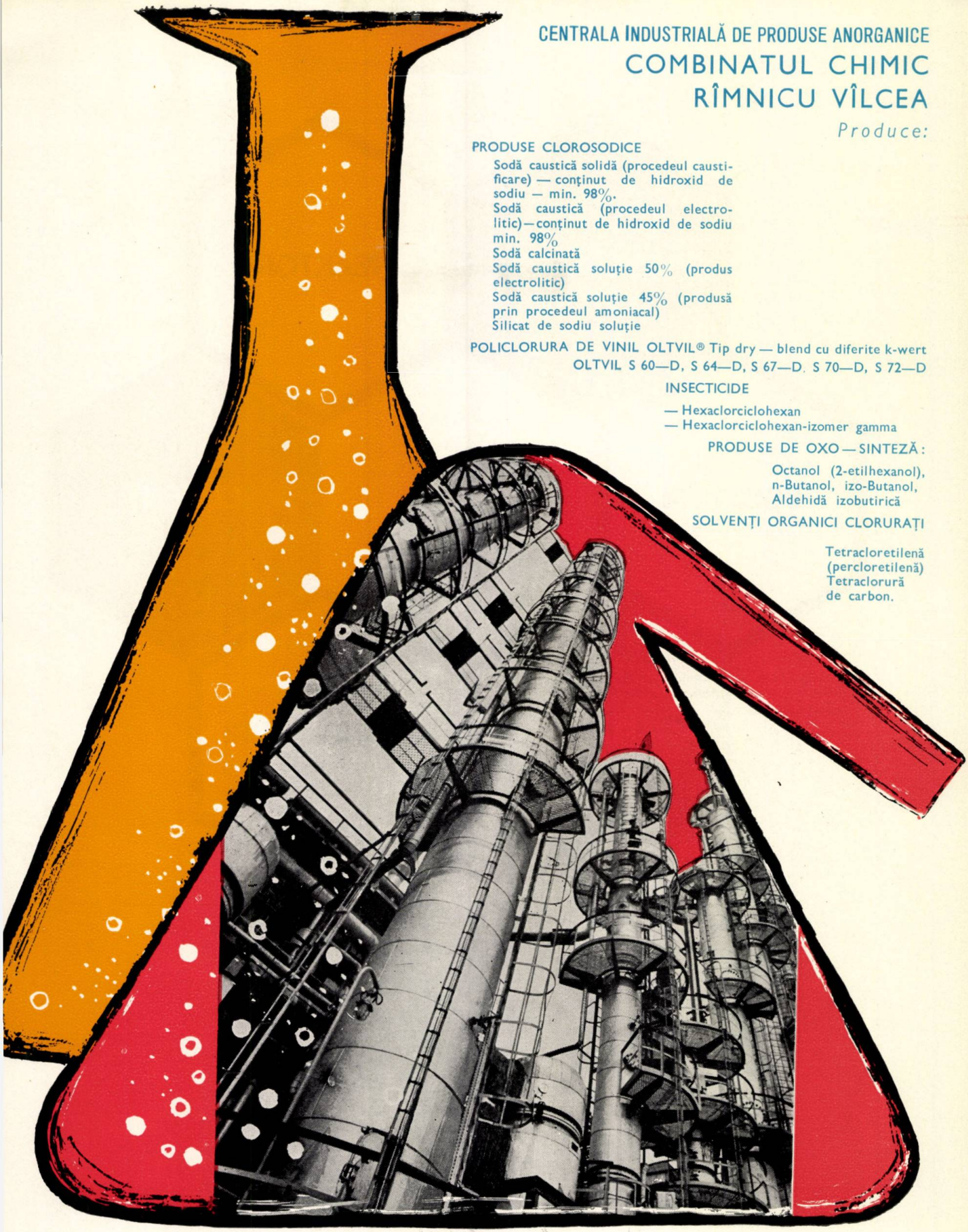
1. Di-2-ethyl-hexylphtalate
2. Dibutyl phtalate

ENCRES D'IMPRIMERIE

1. Encres journal
2. Encres typo
3. Encres offset
4. Encres hélio
5. Encres flexo
6. Encres serigrafique

DIVERS PRODUITS

1. Chlorure cuivreux
2. Charbon de bois, de retorte
3. Acétate de soude
4. Papier carbon
5. Savon à linge et à toilette



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Produce:

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

POLICLORURA DE VINIL OLTVIL® Tip dry — blend cu diferite k-wert
OLTVIL S 60—D, S 64—D, S 67—D, S 70—D, S 72—D

INSECTICIDE

— Hexaclorciclohexan
— Hexaclorciclohexan-izomer gamma

PRODUSE DE OXO — SINTEZĂ:

Octanol (2-etilhexanol),
n-Butanol, izo-Butanol,
Aldehidă izobutirică

SOLVENȚI ORGANICI CLORURAȚI

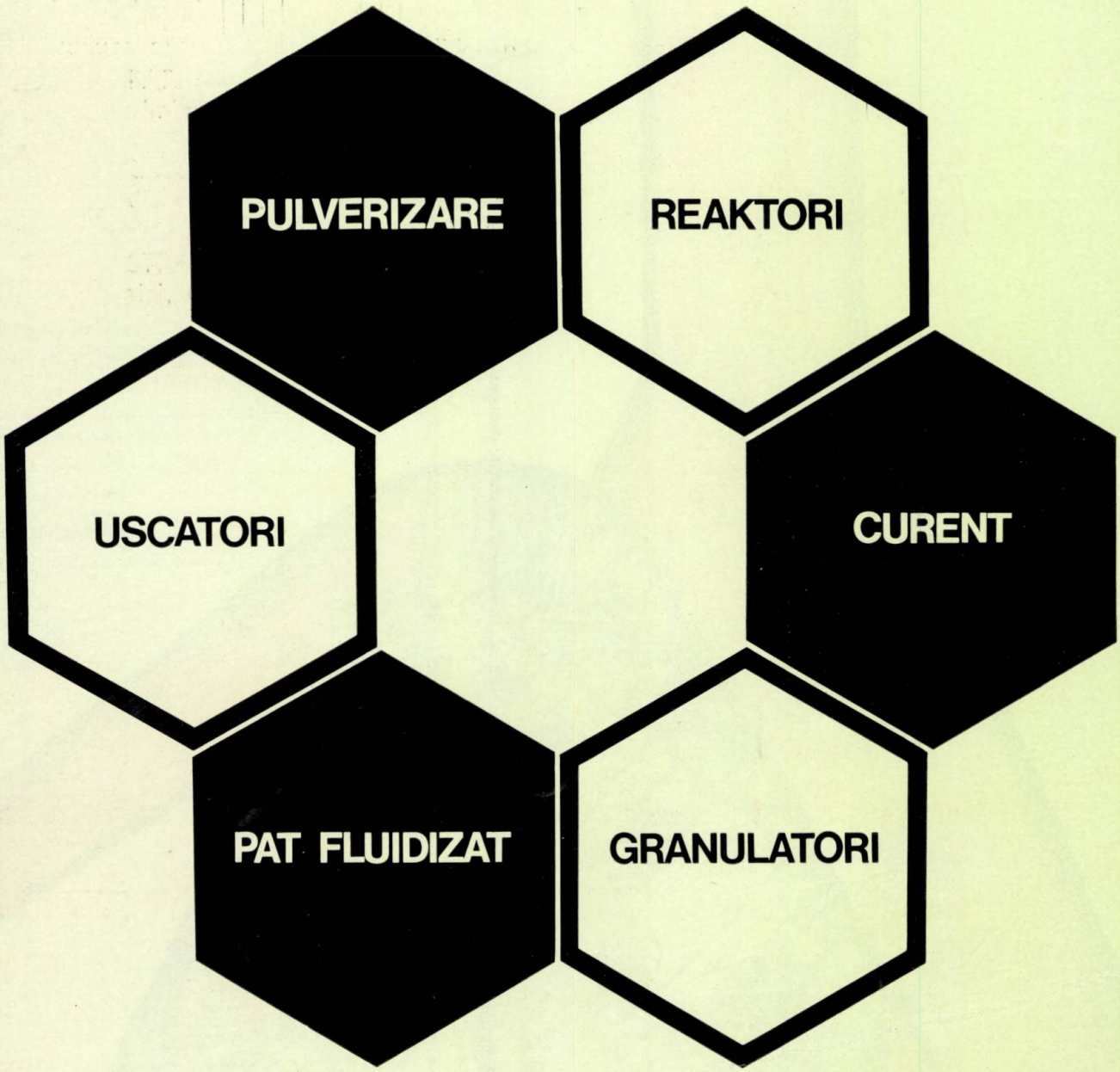
Tetracloretilenă
(percloretilenă)
Tetraclorură
de carbon.

PRODUCĂTOR:

Combinatul Chimic Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ◇ Telex: 018416

EXPORTATOR:

CHIMIMPORT — BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16 06.36 ◇ Telex: 184—185

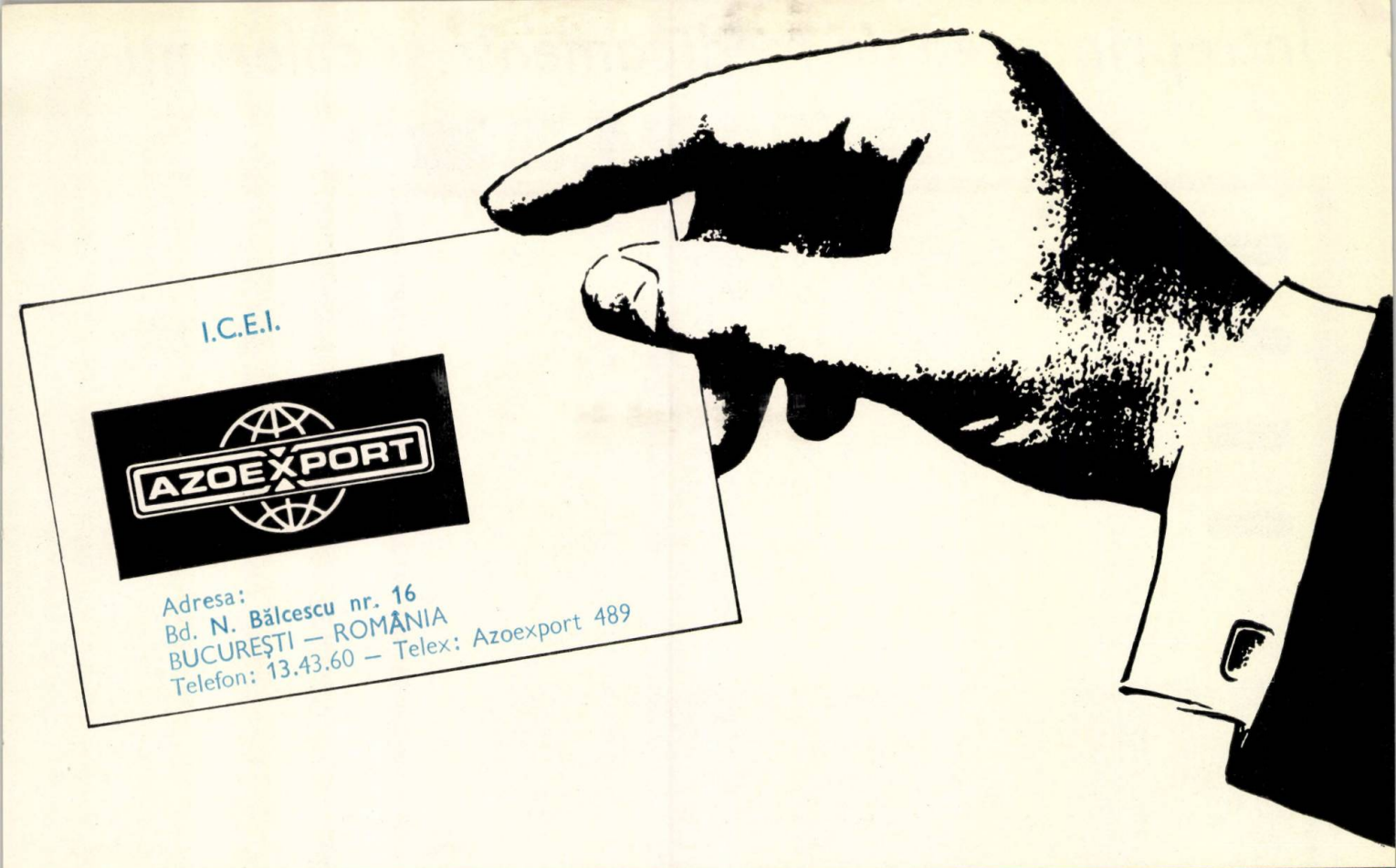


NIRO ATOMIZER

Suspended Particle Processing

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Tel.: (01) 69 10 11 . Telegr.: Atomniro. Telex 15603

PUBLICOM



AZOEXPORT Exportă toată gama îngrăşămintelor cu azot utilizate în prezent în agricultură.

AZOEXPORT Exportă tipuri variate şi moderne de îngrăşăminte şi amendamente pentru soluri acide şi alcaline (superfosfat, nitrocalcar, complexe etc.)

AZOEXPORT Exportă solvenţi de înaltă puritate, materiale de presare

AZOEXPORT Exportă auxiliari pentru industria chimică de sinteză şi pentru industria de explozivi industriali.

AZOEXPORT Vă oferă la cerere detalii şi documentaţii tehnice.

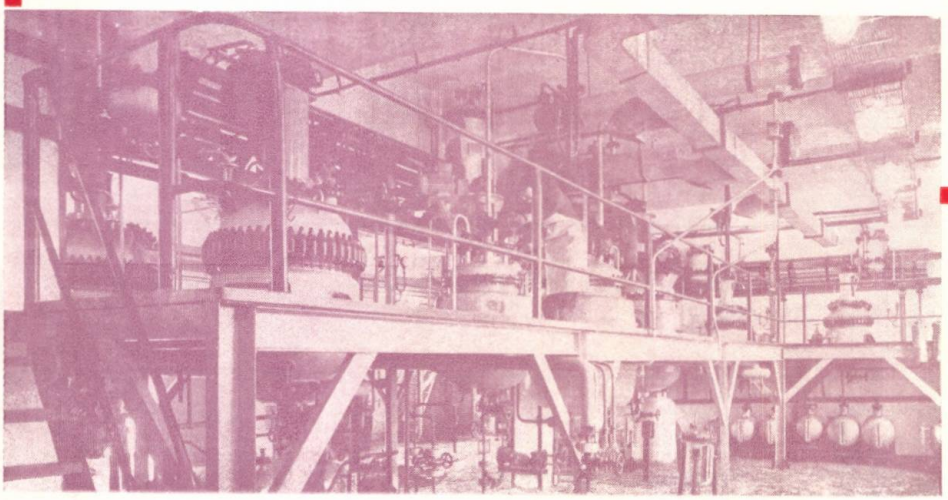
AZOEXPORT

Întreprinderea de medicamente și coloranți

„SINTOFARM"

Introduce produse noi și va amplifica producția pentru:

- PARACETAMOL — analgezic cu efecte secundare diminuate comparativ cu FENACETINA
- CICLAMAT DE SODIU — edulcorant în dieta diabeticilor, înlocuitor al ZAHARINEI
- STRALEX — înălbitori optici pentru industria hîrtiei, industria textilă și detergenți
- REACTIVI DE ÎNALTĂ PURITATE — pentru industria electrotehnică și electronică



SF SINTOFARM

centrala industrială de rafinării și petrochimie

PLOIEȘTI

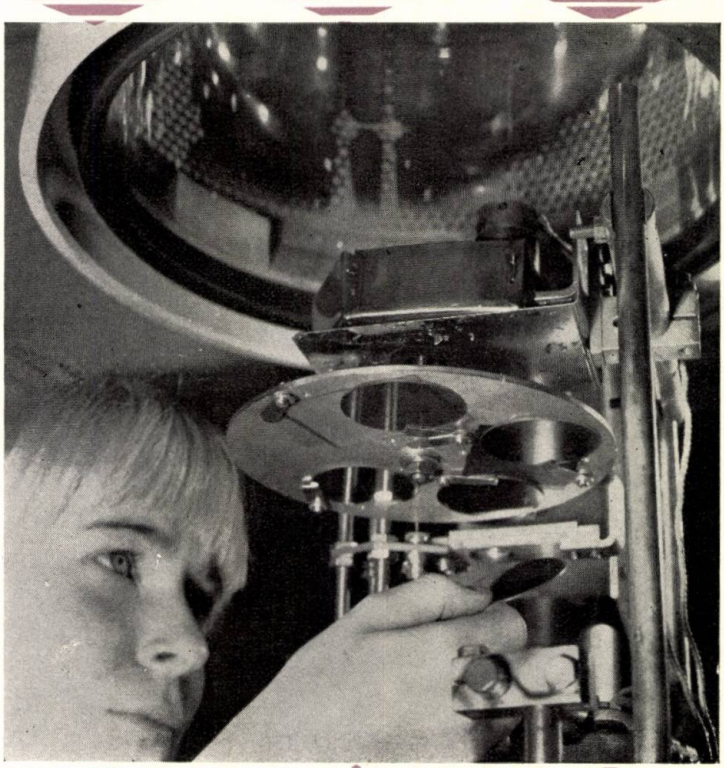
produce:

Propilenă pentru polimerizare
Propilenă pentru sinteze organice
Oxid de etilenă
Glicoli și poliglicoli
Anhidridă ftalică
Anhidridă maleică
Fenol
Acetonă
Clorură de colină
Polietilenă pentru:
— film
— injecție
— corpuri suflate
— uz general
Metil-etil-cetonă
Etilmercaptan
Acetilenă tehnică
Benzină auto COR 75
Benzină auto COR 88
Benzină auto COR 90
Benzină auto COR 92
Benzină auto COR 98
Benzen
Toluen
Ortoxilen
Metaxilen
Paraxilen
Petrol lampant
Combustibil pentru turboreactoare
Motorină cong. — 5°C
Motorină cong. — 10°C
Motorină cong. — 15°C 2 U
Aragaz
Cocs petrol
Combustibil pentru calorifer

ХИМИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ИЗ ГДР

CHEMICAL PLANT FROM THE G.D.R.

INSTALLATIONS CHIMIQUES DE LA R.D.A.



CHEMIEANLAGEN AUS DER DDR

Tehnica vidului în slujba progresului

Instalaţiile noastre de vaporizare, elaborate ca variante ale unui sistem, se folosesc în diferite tehnologii de aplicare a straturilor. Cu ajutorul lor se realizează straturi bune conducătoare, straturi transparente sau straturi cu efect metalizat. Diferitele variante ale instalaţiilor noastre de vaporizare pot fi adaptate unor condiţii speciale de vaporizare.

VEB-Hochvakuum
Dresden,
Întreprindere
ştiinţifico-industrială
RDG-8020 Dresden,
Grunaer Weg 26

Informaţii de export
se pot obţine prin:
Ambasada R.D.G. din R.S.R.
Secţia politico-comercială
TKB INVEST EXPORT
Bucureşti, Calea Dorobanţilor, 14

INVEST EXPORT

Volkseigener Aussenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
R.D.G.-108 Berlin
Johannes-Dieckmann-Strasse 7/9

PUBLICOM

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcescu, Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM, Bucarest

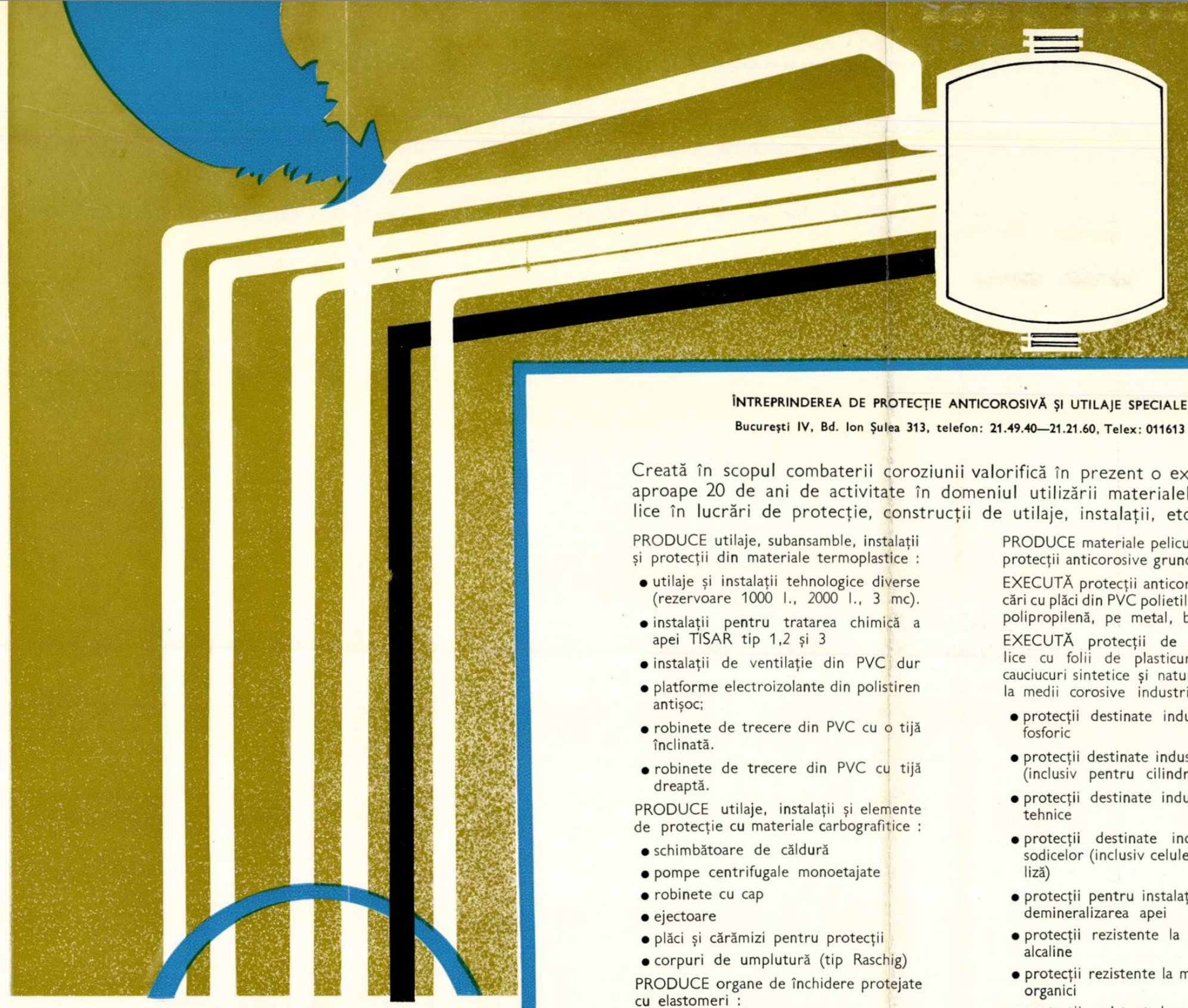
RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pleine évolution



CENTRALA DE UTILAJE AUTOMATIZĂRI ŞI REPARAŢII PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

ÎNTREPRINDEREA DE PROTECŢIE ANTICOROSIVĂ ŞI UTILAJE SPECIALE

Bucureşti IV, Bd. Ion Şulea 313, telefon: 21.49.40—21.21.60, Telex: 011613

Creată în scopul combaterii coroziunii valorifică în prezent o experienţă de aproape 20 de ani de activitate în domeniul utilizării materialelor nemetalice în lucrări de protecţie, construcţii de utilaje, instalaţii, etc.

PRODUCE utilaje, subansamble, instalaţii şi protecţii din materiale termoplastice :

- utilaje şi instalaţii tehnologice diverse (rezervoare 1000 l., 2000 l., 3 mc).
- instalaţii pentru tratarea chimică a apei TISAR tip 1,2 şi 3
- instalaţii de ventilaţie din PVC dur
- platforme electroizolante din polistiren antişoc;
- robinete de trecere din PVC cu o tijă înclinată.
- robinete de trecere din PVC cu tijă dreaptă.

PRODUCE utilaje, instalaţii şi elemente de protecţie cu materiale carbografitice :

- schimbătoare de căldură
- pompe centrifugale monoetajate
- robinete cu cap
- ejectoare
- plăci şi cărămizi pentru protecţii
- corpuri de umplutură (tip Raschig)

PRODUCE organe de închidere protejate cu elastomeri :

- robinete din fontă cu membrană şi trecere liberă
- robinete din fontă cu diafragmă şi închidere pe punte
- robinete din fontă protejate cu ebonite, acţionate pneumatic.

PRODUCE şi livrează o gamă largă de materiale pe bază de elastomeri naturali şi sintetici (vulcanizabile sau autoreticulabile mai dure), destinate protecţiilor anticorosive pe metal, beton, lemn etc.

PRODUCE materiale peliculogene pentru protecţii anticorosive grunduri şi amorse.

EXECUTĂ protecţii anticorosive prin placări cu plăci din PVC polietilenă, polistiren, polipropilenă, pe metal, beton şi lemn.

EXECUTĂ protecţii de utilaje, metalice cu folii de plasticuri pe bază de cauciucuri sintetice şi naturale rezistente la medii corosive industriale cum sînt:

- protecţii destinate industriei acidului fosforic
- protecţii destinate industriei textilelor (inclusiv pentru cilindri tambur)
- protecţii destinate industriei galvanotehnice
- protecţii destinate industriei clorosodicelor (inclusiv celulelor de electroliză)
- protecţii pentru instalaţii de tratare şi demineralizarea apei
- protecţii rezistente la medii acide şi alcaline
- protecţii rezistente la medii şi solvenţi organici
- protecţii rezistente la eroziune — abraziune
- protecţii cu materiale autoreticulabile (nevulcanizate)
- protecţii rezistente la temperaturi de regim de + 100°C

EXECUTĂ protecţii cu materiale peliculogene :

- bachelitare (armată sau nearmată)
- epoxidare (peliculogenă, armată sau nearmată)

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICĂ, COLORANȚI ȘI LACURI

Întreprinderea de antibiotice

IAȘI — Str. VALEA LUPULUI — Telefon: 1.48.30
MUNICIPIUL IAȘI

Întreprinderea de antibiotice—Iași, realizează o gamă variată de antibiotice și derivați, vitamine, hormoni, unguente și supozitoare pentru uz uman și uz zooveterinar.

Tehnologiile moderne de fabricație, utilajele și instalațiile complexe pe care le posedă și personalul de înaltă calificare, permit fabricarea unor produse corespunzătoare normelor internaționale de calitate.

Calitatea medicamentelor obținute este riguros controlată prin efectuarea tuturor analizelor necesare determinării purității, toxicității, conținutului în substanțe active, — al stabilității lor în timp. Aceasta garantează eficacitatea terapeutică a produselor fabricate.

Datorită calităților, medicamentele realizate de întreprinderea de antibiotice—Iași, sînt apreciate în străinătate, ele fiind exportate în prezent în peste 30 de țări din Europa, America de Sud, Asia etc.

Dintre produsele pentru export, menționăm:

- PENICILINĂ G. (SARE DE POTASIU)
- PENICILINĂ V. (FENOXIMETIL PENICILINA)
- TETRACICLINĂ BAZĂ
- TETRACICLINĂ CLORHIDRAT
- ERITROMICINĂ BAZĂ
- GRIZEOFULVINA
- STREPTOMICINA
- MOLDAMIN
- EFITARD
- TRIPEDIN
- AMPICILIN FLAC. ȘI VRAC
- METICILIN
- OXACILIN FLAC. ȘI VRAC
- ERITROMICINĂ LACTOBIONAT
- SOLVOCILIN I.M. ȘI I.V.
- PROPIONIL ERITROMICINĂ
- ACID AMINOCAPROIC SUBSTANȚĂ

Unguente printre care:

- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT
- UNGUENT OFTALMIC CU KANAMICINĂ SULFAT ȘI HIDROCORTIZON
- DECADERM
- TUMIZON
- FENILBUTAZONĂ
- CORTIZON
- CORNEMIN
- BENTODERM
- HEMORZON ETC.

Supozitoare printre care:

- ACALOR
- AMINOFENAZONĂ
- LIZADON
- NIZOTIN
- ALGOCALMIN ETC.

DEZVOLTAREA PE CARE O CUNOAȘTE ÎNTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE — IAȘI, VA PERMITE ÎMBOGĂȚIREA PALETEI SALE DE PRODUSE

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

COMUNA IȘALNIȚA — JUD. DOLJ

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min. 99 % vol. oxigen
tip 98 min. 98 % vol. oxigen
tip 97 min. 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min. 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrășământ agricol granulat, conținut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÂNT:

tip — min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46,2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95 %
ACID ACETIC 98,5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ȘI FARMACEUTIC

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

CHIMIMPORT

Produits de qualité supérieure pour l'industrie de la transformation du caoutchouc

1973 AUG 31

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE TYPE BUTADIÈNE-STYRÈNE

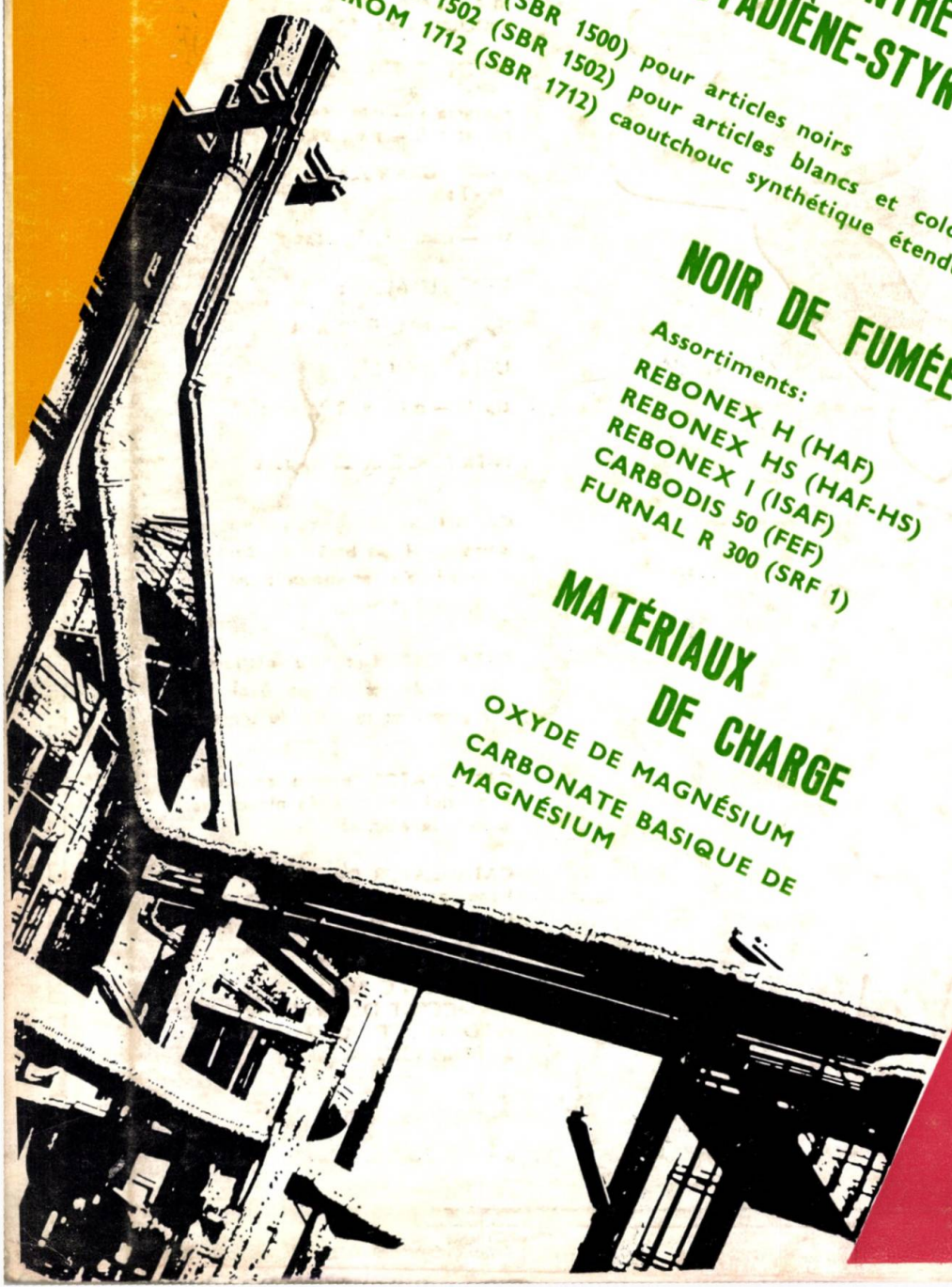
Assortiments:
CAROM 1500 (SBR 1500) pour articles noirs
CAROM 1502 (SBR 1502) pour articles blancs et colorés
CAROM 1712 (SBR 1712) caoutchouc synthétique étendu à l'huile minérale

NOIR DE FUMÉE

Assortiments:
REBONEX H (HAF)
REBONEX HS (HAF-HS)
REBONEX I (ISAF)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF 1)

MATÉRIAUX DE CHARGE

OXYDE DE MAGNÉSIUM
CARBONATE BASIQUE DE MAGNÉSIUM



Exportateur:

CHIMIMPO

10, bd. Republicii
B.P. 525
Télex: 011186 et 011185
Téléphone: 16.06.36
Télégrammes:
CHIMIMPORT — Bucare

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI